



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

**VLIV SLOŽENÍ PLYNU NA ČIŠTĚNÍ PLYNU
BARIÉROVÝM FILTREM**

SYNGAS COMPOSITION INFLUENCE ON GAS CLEANING EFFICIENCY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Barbora Menšíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav: Energetický ústav
Studentka: **Bc. Barbora Menšíková**
Studijní program: Strojní inženýrství
Studijní obor: Energetické inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vliv složení plynu na čištění plynu bariérovým filtrem

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zplyňování tuhých paliv je jedním ze způsobů využití biomasy k výrobě plyných paliv. Koncové užití generovaného plynu však omezují různá znečištění především prachovými částicemi a vyševroucími uhlovodíky, tzv. dehty. Bariérové filtry s různou náplní jsou jednou z možných cest čištění plynu. Účinnost čištění plynu je závislá na typu náplně filtru, provozních podmínkách a konkrétním složení generovaného plynu. Náplní diplomové práce je zkoumání vlivu složení plynu na účinnost čištění.

Cíle diplomové práce:

- rešerše čištění plynu od dehtu a tuhých látek bariérovými filtry se zvláštním důrazem na vliv složení čištěného plynu,
- návrhu experimentů pro ověření získaných poznatků,
- provedení experimentů,
- vyhodnocení výsledku a závěrečná doporučení.

Seznam doporučené literatury:

BASU, Pabir. Combustion and Gasification in Fluidised Beds. CRC Press 2006, 1. vyd, 470 s., ISBN 0-8493-3396-2

KLASS, Donald L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. Academic Press, 1998, London, UK, 651 str., ISBN 0-12-410950-0

KNOEF, H. A. M. Handbook biomass gasification. BTG biomass technology group, Enschede, 2005. ISBN 90-810068-1-9

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

.....
doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

.....
doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá problematikou znečištění generovaného plynu po zplyňovacím procesu a jeho následným čištěním pomocí bariérového filtru. Teoretická část pojednává formou rešerše o procesu zplyňování, vlivech na proces zplyňování, nečistotách v plynu a o čištění plynu se zaměřením na čištění plynu od dehtu. Experimentální část této práce je věnována samotnému zplyňování na zplyňovacím reaktoru s fluidním ložem s cílem otestovat vliv katalyzátoru, kterým byl kalcinovaný dolomit, na složení plynu při proměnných parametrech vodní páry a teploty uvnitř laboratorního filtru.

Klíčová slova

Zplyňování, dehet, čištění plynu, katalyzátory, kalcinovaný dolomit

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the issue of pollution of the generated gas after the gasification process and its subsequent cleaning using a barrier filter. The theoretical part of thesis consists of research on the gasification process, the effects on the gasification process, pollutants in the gas and gas cleaning with a focus on the purification of gas from tar. The experimental part of this thesis is devoted to the gasification itself in a fluidized bed gasification reactor in order to test the effect of the catalyst, which was calcined dolomite, the composition of the gas at variable parameters of water vapor and the temperature inside the laboratory filter.

Key words

Gasification, tar, gas cleaning, catalyst, calcined dolomite

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

MENŠÍKOVÁ, Barbora. *Vliv složení plynu na čištění plynu bariérovým filtrem*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132080>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Marek Baláš.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Vliv složení plynu na čištění plynu bariérovým filtrem* vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Bc. Barbora Menšíková

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto panu doc. Ing. Marku Balášovi Ph.D. za čas, cenné rady, připomínky a odborné vedení během řešení a zpracování tématu diplomové práce.

OBSAH

1	ÚVOD.....	16
2	Zplyňování.....	17
2.1	Skladování, přeprava a přívod paliva.....	17
2.2	Proces zplyňování biomasy	17
2.2.1	Sušení	18
2.2.2	Pyrolýza.....	18
2.2.3	Oxidace.....	18
2.2.4	Redukce.....	19
2.3	Vlivy na proces zplyňování	20
2.3.1	Teplota a tlak.....	20
2.3.2	Typ reaktoru	21
2.3.3	Vstupní suroviny	23
2.3.4	Zplyňovací média.....	25
2.4	Chlazení plynu	26
3	Nečistoty v plynu.....	27
3.1	Tuhé částice	27
3.2	Alkalické sloučeniny.....	28
3.3	Sloučeniny obsahující dusík	28
3.4	Sloučeniny obsahující síru	28
3.5	Nízkomolekulární uhlovodíky a sloučeniny chloru.....	29
3.6	Dehet.....	29
3.6.1	Vznik a složení dehtu	29
3.6.2	Rozdělení dehtu.....	30
3.6.3	Vlastnosti dehtu.....	32
4	Čištění plynu.....	33
4.1	Čištění tuhých částic	34
4.1.1	Cyklony	34
4.1.2	Bariérové filtry	35
4.1.3	Elektrostatické odlučovače.....	36
4.1.4	Mokrý pračky	36
4.2	Čištění alkálií	36
4.3	Čištění sloučenin dusíku	37
4.4	Čištění síry	37
5	Čištění dehtu.....	38
5.1	Primární opatření	38
5.1.1	Termický rozklad a parciální oxidace	38
5.1.2	Katalytický rozklad	39
5.1.2.1	Katalytické reakce	40

5.1.2.2	Důležité vlastnosti katalyzátoru.....	41
5.1.2.3	Deaktivace katalyzátoru.....	43
5.1.2.4	Kovové katalyzátory.....	43
5.1.2.5	Přírodní katalyzátory	44
5.2	Sekundární opatření.....	45
5.2.1	Mokrý vypírka a další zařízení	46
5.2.2	Adsorpce na aktivním uhlí.....	47
5.2.3	Katalyzátory.....	47
6	Popis experimentální části	49
6.1	Zplyňovací zařízení	49
6.2	Laboratorní filtr	52
6.3	Odběr plynu.....	53
6.4	Odběr dehtu	55
7	Měření	57
8	Vyhodnocení.....	59
8.1	Složení a zhodnocení plynů (odběr 27.4.2021).....	59
8.2	Složení a zhodnocení plynů (odběr 11.5.2021).....	61
8.3	Složení a zhodnocení dehtu.....	65
ZÁVĚR		67
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ		68
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		72

1 ÚVOD

Počátkem zplyňování se dá považovat první zmínka o uvolňování plynu při suché destilaci uhlí a dřeva v 17. století. V roce 1788 Robert Gardner získal první patent na zplyňování, ale praktického využití v podobě osvětlení domu ze získaného plynu docílil až o čtyři roky později William Murdoch. V následujících stoletích docházelo k postupnému realizování a zdokonalování zplyňovacích zařízení, přičemž první konstrukce byla sestavena bratry Siemsenovými roku 1861. První fluidní zplyňovací generátor vyvinul roku 1922 německý vědec Winkler a již za pouhý rok byl patentován francouzským inženýrem Imbertem souproudý zplyňovací reaktor. Dále následovaly patenty na tlakový reaktor s pohyblivým ložem od firmy Lurgi a reaktor s unášivým proudem od pánů Kopperse a Totzeka. Masivní rozvoj zplyňovacích jednotek, převážně ve formě mobilních zplyňovacích reaktorů, proběhl během druhé světové války, kdy kvůli nedostatku pohonných látek reaktory vyráběly plyn pro pohon dopravních prostředků. Plyn se získával zplyňováním uhlí nebo dřeva. Po druhé světové válce se význam zplyňování snížil, kvůli snadno dostupné a ekonomicky výhodné ropě. V posledních desetiletích význam zplyňování opět narostl, a to především díky své ekologické přijatelnosti a dobré účinnosti, které jsou nezbytné pro plnění budoucích energetických požadavků. Nezanedbatelnou roli ve vývoji zplyňování také hraje narůstající cena ropy a závislost na zemích, ve kterých je těžena. Místo malých zplyňovacích jednotek se tak zájem začal obracet k vývoji velkých zplyňovačů ke komerční výrobě tepla, elektrické energie, paliva, chemikálií nebo jiných produktů. Samotný vývoj zplyňovacích zařízení musí zahrnovat i výzkum čištění výstupního plynu z reaktoru, jelikož surové plyny mohou obsahovat tuhé částice, dehty, amoniak a další nečistoty, které mohou následně způsobovat problémy s emisemi. Stupeň čištění plynu se také odvíjí od další technologie, ve které bude plyn použit. Pokud se jedná o hrubé technologie, kde je plyn pouze zdrojem tepla po spalování, není potřeba docílit takové čistoty jako například u technologií s plynovou turbínou. Tendence na vyšší kvalitu a čistotu plynu vznikly na konci 80. let, kdy nekvalitní plyny zničily několik spalovacích motorů a turbín. Výzkum čištění a úpravy plynu byl také motivován potřebou splňovat emisní limity pro jednotlivé znečišťující látky. Proto v roce 1993 vydala Mezinárodní agentura pro energii dokument, ve kterém jsou popsány primární znečišťující látky a možnosti jejich potenciálního odstranění. [1, 2]

2 Zplyňování

Zplyňování je proces, při němž dochází k termochemické přeměně uhlíkatých složek v pevných látkách, plynech nebo kapalinách na plyn s využitelnou výhřevností, a to za přítomnosti zplyňovacího činidla, kterým může být vzduch, kyslík nebo pára. Rozdílem mezi spalováním a zplyňováním je ten, že zplyňování probíhá bez dostatečného množství kyslíku, který by jinak byl potřeba pro úplné spalování stejného množství paliva, tj. úplnou oxidaci uhlíku na oxid uhličitý a vodu. Výstupní plyn po zplyňování má tedy stále velký spalovací potenciál, jelikož obsahuje směs hořlavých plynů s výhřevnou hodnotou a pouze malé množství je zcela oxidováno na oxid uhličitý a vodu. Velikost výhřevnosti závisí na složení vstupního paliva, zplyňovacím činidle, zplyňovacích podmínkách a typu zplyňovacího zařízení. Hlavní hořlavé složky plynu, zejména vodík, oxid uhelnatý a metan lze pak dále použít k různým účelům, jako je vytápění, výroba elektřiny nebo výroba paliv a chemikálií. [3, 4]

2.1 Skladování, přeprava a přívod paliva

Skladování, přeprava a přívod paliva mají vliv jak na kvalitu samotného paliva např. vlivem sušení během skladování, tak na stabilitu celého procesu, tj. kvalitu produkovaného plynu, stabilitu produkce tepla a elektřiny a další. U některých typů paliv s vysokým podílem jemných částic nebo prachu, hrozí ve všech těchto oblastech možnost vzniku exploze. V takovém případě je provozovatel povinen dodržovat opatření na ochranu proti výbuchu, která mimo jiné zahrnují dodržování čistoty, zamezení nárustu množství prachu, protipožární ochranu nebo volbu způsobu úpravy paliva pro zplyňování. Skladování paliva zahrnuje část dodávky paliva, jeho následnou úpravu a skladování. Množství uloženého paliva závisí na konkrétním typu zařízení. Kromě skladování samotného paliva je třeba brát v úvahu i uložení pomocných paliv, provozních doplňků (oleje, emulze...) a zbytků z provozu zařízení. Pro stabilní provoz zdroje je mimo pomocných paliv potřeba neopomenout i různá zařízení zajišťující dostatečné množství vody, přiváděného vzduchu, páry a stlačeného vzduchu. Z místa skladování je následně palivo přepravováno do systému přívodu paliva reaktoru. O dostatečné množství a kvalitu přepravovaného paliva se stará dávkovací jednotka, sušící jednotka a systém odstraňování nečistot pomocí prosévání nebo vybírání nečistot a cizích materiálů. Do reaktoru je pak palivo přiváděno dopravními systémy regulovanými požadavkem na daný výkon reaktoru. Přívod paliva musí být prováděn plynotěsným kanálem zabraňujícím úniku plynu a nasávání nadměrného množství vzduchu. [5]

2.2 Proces zplyňování biomasy

Proces zplyňování lze popsat pomocí celé řady termochemických reakcí, které jsou závislé na vlastnostech vstupní suroviny, zplyňovacím médiu a okolních podmínkách, jako je teplota a tlak. Během zplyňování dochází ke složité přeměně uhlíkatého paliva ve výhřevný plyn, jehož hlavními složkami jsou CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , N_2 a H_2O . Tepelným rozkladem paliva je uvolňována prchavá hořlavina, která se při vysokých teplotách rozkládá a vznikají tak organické látky dehtového charakteru a nižší uhlovodíky. Na rozdíl od běžného spalování, které používá přebytek kyslíku, se u zplyňování využívá pouze přibližně jedna pětina až jedna třetina teoretického množství kyslíku, čímž vznikají částečně oxidované plynné produkty. Teplo produkované při částečném a úplném spalování dodává energii potřebnou k průběhu endotermických zplyňovacích reakcí. [4, 6]

Jednotlivé chemické reakce celého procesu zplyňování můžeme rozdělit do čtyř fází, kterými jsou [6]:

- sušení,
- pyrolýza,
- částečná oxidace,
- redukce.

2.2.1 Sušení

Sušení je proces, kdy dochází k ohřívání vstupní suroviny a k odpařování vlhkosti, která je v ní obsažena. Čím více je v surovině vody, tím delší je doba potřebná k jejímu vysušení a také množství dodané energie je větší. Vliv na dobu sušení má i velikost částic, kde platí pravidlo, že čím větší částice je, tím delší dobu potrvá její vysušení, jelikož teplotní profil u přenosu tepla se typicky snižuje směrem ke středu částice. V této fázi je ke vstupní surovině přiváděno sušící médium obsahující kyslík a současně je zvyšována teplota až k 300 °C. Postupným zvyšováním teploty se nejdříve začne odpařovat vlhkost, následně se začnou uvolňovat i plynné látky, které reagují s kyslíkem a vznikají tak první exotermní reakce. Teplo, které je potřebné pro celý proces sušení je získáváno buď z cizího zdroje nebo z již zmíněných exotermních reakcí. [4]

2.2.2 Pyrolýza

S narůstající teplotou se prudce zvyšuje teplota suroviny až do okamžiku, kdy dojde k jejímu rozpadu. Tento tepelný rozklad suroviny bez přístupu oxidačního média se označuje jako pyrolýza. Následný vznik pevných, kapalných a plyných produktů je ovlivněn chemickým složením paliva a podmínkami pyrolýzy, jako je teplota a rychlost ohřevu. Pyrolytický proces je důležitý, jelikož zahrnuje reakce, které mají zásadní vliv na kvalitu výsledného produktu. Celý proces můžeme rozdělit do dvou fází, které se přímo odvíjejí od výše teploty. První fáze probíhá v teplotním okně 300–500 °C a označujeme ji jako suchou destilaci. Při suché destilaci dochází ke štěpení řetězců vysokomolekulárních organických látek a k jejich přeměně na plynné a kapalně organické látky a polokoks, který vzniká při teplotě kolem 500°C. Druhá fáze probíhá v teplotním pásmu 500–700 °C. Produkty vzniklé při suché destilaci jsou dále štěpeny a transformovány z kapalných organických látek i z polokoksu na plynné látky. V procesu pyrolýzy je vyprodukováno 75–90 % prchavé hořlaviny. Mezi hlavní složky plynného produktu pyrolýzy patří CO, H₂, CO₂, CH₄ a H₂O. [1, 7]

Proces lze také kategorizovat jako pomalou nebo rychlou pyrolýzu. Při pomalé pyrolýze představují vzniklé plynné produkty 25–30% obsahu energie biomasy a tuhý pyrolyzní zbytek se skládá z 80–85 % tuhého uhlíku neboli polokoksu, 15–20 % prchavých látek a 0–2 % popela, který je závislý na obsahu popeloviny v palivu. V případě rychlé pyrolýzy představují plynné produkty pouze asi 5 % obsahu energie biomasy. Rychlá pyrolýza se provádí především za účelem získání kapalného paliva. A právě kvůli vysokému výtěžku kapaliny se plynné produkty snižují. [1]

2.2.3 Oxidace

Fáze oxidace probíhá v teplotním okně 800–1500 °C. K pevným, kapalným a plyným produktům pyrolýzy je přiváděno zplyňovací médium, přičemž podíl jednotlivých složek plynu závisí na stechiometrických poměrech. V případě, že je zplyňovacím médiem vzduch nebo kyslík, pak bude množství kyslíku nižší než stechiometrické a výsledkem budou částečně

oxidované plyny. Zbylý polokoks z pyrolýzy je dokonale nebo nedokonale spálen. Spalovací exotermické reakce v této oblasti dodávají potřebné teplo pro endotermické reakce zplyňovacího procesu. [6] Oxidace probíhají podle těchto rovnic [1]:



2.2.4 Redukce

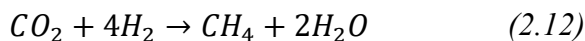
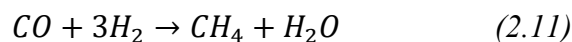
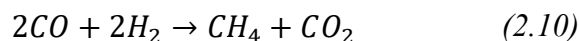
V redukční zóně dochází v nepřítomnosti kyslíku a při vysokých teplotách k řadě chemických reakcí. Jelikož jsou v produkovaném plynu obsaženy i nehořlavé sloučeniny CO_2 a H_2O , které představují nevyužitý potenciál, je úkolem redukce transformovat tyto složky na spalitelné látky, tvořící vyráběný plyn. Stěžejní reakce je redukce CO_2 na CO tzv. Boudouardova reakce, která však probíhá mnohem pomaleji než spalovací reakce. Další významnou reakcí je redukce vodní páry H_2O na H_2 . Tyto reakce teplo spotřebovávají, což způsobuje snižování teploty výsledného plynu. Většina polokoksu je fázi oxidace spálena nebo zredukována na oxid uhelnatý a zbylý nespálený uhlík odchází z reaktoru ve formě popela a vytváří tak ztrátu nedopalem. [1, 3] Redukční reakce jsou náledující [1]:



V případě, že složení plynu a to především poměr H_2/CO nebude vyhovující je možné pro optimalizaci složení provést reformingové nebo konverzní reakce. Množství vodíku je zvyšováno reakcí vodní páry s oxidem uhelnatým nebo parním reformingem metanu. [7]



Další reakce, které mohou probíhat jsou reakce metanizační. Těch je celá řada, ale nejpravděpodobněji se metan vytvoří podle rovnice 2.9, která vyžaduje nejmenší množství energie [7]:



2.3 Vlivy na proces zplyňování

Složení a vlastnosti výstupního plynu závisí na několika faktorech. Nejvýznamnější roli má však vliv teploty, tlaku, typu reaktoru a druh vstupní suroviny a zplyňovacího média.

2.3.1 Teplota a tlak

Zplyňování probíhá buď při atmosférickém nebo při zvýšeném tlaku. Zplyňovače provozované při vyšším tlaku však mají natolik významné výhody, že se prakticky zplyňování při tlaku nižším než 10 barů pro větší výkony nerealizuje. Hlavními důvody k jeho navýšení je možnost zmenšení velikosti zařízení, vyšší účinnost systému a s tím spojený ekonomičtější provoz, díky odstranění dodatečné komprese pro ty aplikace koncového použití, kde je vyžadován plyn o tlaku vyšším než atmosférický. V případě, že budeme chtít, aby z reaktoru odcházelo například $100\,000\text{ m}_n^3/\text{h}$ plynu, který má již díky tomuto typu reaktoru vyšší tlak, zajistí se tak úspora energie v řádu desítek megawattů, která by jinak byla potřebná k dodatečnému stlačování plynu. Také požadavky na čistotu plynu produkovaného atmosférickým zařízením jsou přísnější, aby nedocházelo k poškození kompresoru. Na druhou stranu počáteční náklady na atmosférická zařízení jsou mnohem nižší než u tlakových zplyňovačů. Vhodný tlak ve zplyňovacím zařízení tedy volíme tak, aby byl v souladu s požadavky procesu a aplikace koncového použití za zplyňovačem. Například pokud je plyn vyráběn pro pohon plynové turbíny, která požaduje tlak okolo 20 barů, pak v zařízení nastavíme tlak o něco vyšší, aby byly pokryty i tlakové ztráty mezi zplyňovačem a turbínou. Zvyšování tlaku však nepřináší pouze samé výhody, jelikož změnou tlaku měníme samotné složení plynu. Pokud při teplotě 1000 °C budeme navyšovat tlak z 0 na 100 barů, pak začne obsah vodních par, metanu a oxidu uhličitého v plynu narůstat, ale výtěžky CO a H_2 z Boudouardovy reakce a reakce vodního plynu klesnou. [6, 7]

Teplota zplyňování se obvykle volí v závislosti na vlastnostech popela a typu zplyňovače. Protože lignin, žáruvzdorná složka biomasy, se při nižších teplotách nezplyňuje, je potřeba nastavit minimální teplotu zplyňování lignocelulózové biomasy v rozmezí $800\text{--}900\text{ °C}$. U uhlí je pro většinu typů zplyňovačů minimální teplota 900 °C . Jak již bylo zmíněno, samotná volba typu zplyňovače hraje zásadní roli na výši teploty. Reaktory s unášivým proudem obvykle pracují v rozmezí teplot $1400\text{--}1700\text{ °C}$, jelikož roztavení popela až do formy strusky vyžaduje vyšší teploty. Naopak u fluidních reaktorů se nejčastěji pohybujeme v intervalu teplot $700\text{--}900\text{ °C}$, aby nedocházelo k měknutí materiálu v loži a jeho následnému nalepování na stěny reaktoru. Zplyňování v souprroudých a protiproudých reaktorech probíhá při podobných teplotách, pohybující se okolo $900\text{--}1000\text{ °C}$. Zásadně se však liší v teplotě výstupního plynu. Zatímco plyn na výstupu ze souprroudého reaktoru má teplotu okolo 700 °C , plyn odcházející z protiproudého reaktoru má nejnižší teplotu ze všech typů reaktoru, a to v rozmezí $200\text{--}400\text{ °C}$. Pro účely řízení procesu, kde jsou známy poměry mezi palivem a kyslíkem/párou, lze teplotu vypočítat. [8]

Zvýšení teploty zplyňování vede ke vzniku většího množství plynu a k snížení množství dehtu a zuhelnatělého materiálu. Větší množství plynu při vyšších teplotách je způsobeno nárůstem výtěžku prchavých látek během počátečního odpařování, a také sekundárními reakcemi, kterými prochází dehet a polokoks. Rostoucí teplota ovlivňuje kromě množství plynu i rychlost chemických reakcí, které pak mají přímý vliv na jeho složení. Dochází tak k většímu výtěžku H_2 a CO_2 a poklesu množství H_2O , CO a CH_4 . Při zvyšování teploty se však musí dbát na to, aby nebyla překročena jistá mez, jelikož při velmi vysokých teplotách začne narůstat spotřeba kyslíku a snižuje se tak celková účinnost procesu. [9]

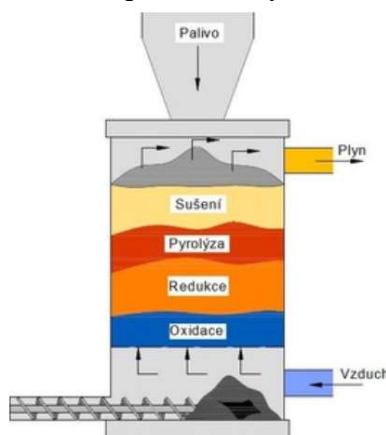
2.3.2 Typ reaktoru

Od počátku objevení zplyňování byla vyvinuta velká řada zplyňovacích reaktorů využívající různé principy a technologie. Pro termochemickou přeměnu, která v reaktoru probíhá, je nutné dodávat dostatečné suché a pevné palivo, zplyňovací médium a také zajistit vhodné tlakové a teplotní podmínky. Postupem času byly tyto technologie zdokonalovány z důvodu požadavků na vyšší účinnost, výkon, provozní tlak a lepší parametry výsledného plynu. Podle konstrukce můžeme reaktory rozdělit do tří skupin, a to na reaktory s pevným ložem, s fluidním ložem a s unášivým proudem. [6]

- **Reaktory s pevným ložem**

Reaktory s pevným ložem představují díky své konstrukční jednoduchosti jednu z nejvyužívanějších a nejrozšířenějších technologií na zplyňování. Největším problémem u těchto typů reaktorů je potíž s udržením jednotné teploty podél reaktoru. Teplo potřebné pro proces zplyňování může být přiváděno dvěma způsoby, a to buď přímo s palivem nebo je předáváno nepřímo přes výměník tepla. Podle směru proudění pevných částic a proudu plynu reaktory dělíme na souprroudé, protiproudé a s křížovým prouděním. Toto dělení je využíváno nejčastěji, jelikož druhé dělení, které se odvíjí pouze od směru proudění plynu na vzestupné a klesající je de facto obsaženo již v prvním dělení, kde klesající proudění považujeme za souprroudý a vzestupné proudění za protiproudý reaktor. [4]

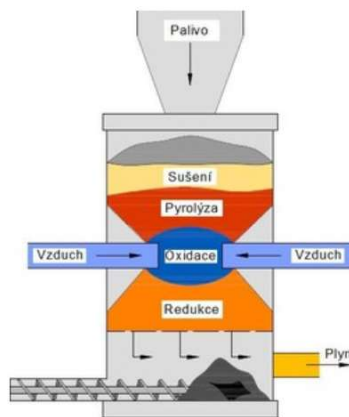
- Protiproudý reaktor – v horní části reaktoru je přiváděno palivo, které se vlivem gravitační síly pohybuje dolů a současně je při klesání zplyňováno a transformováno na popel, který je vespod reaktoru odváděn. Ve spodní části je přiváděno zplyňovací médium. Vzniklý plyn proudí proti směru přívodu paliva, prochází jednotlivými zplyňovacími procesy, kde předává svoje teplo a ochlazuje se na teplotu pod 250 °C. Stoupající plyn pohlcuje pyrolýzní produkty a vodní páru, z čehož plyne nevýhoda toho typu zplyňovače, jelikož výsledný plyn má vyšší obsah dehtových látek a pyrolýzních produktů. Naopak k jejich hlavním výhodám patří možnost použití různých druhů paliva i o vyšší vlhkosti. [1]



Obr. 2.1 Schéma protiproudého reaktoru [1]

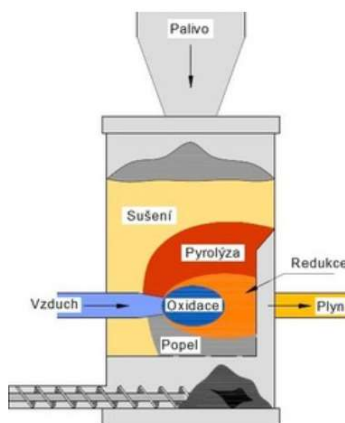
- Souprroudý reaktor – stejně jako u protiproudého reaktoru je palivo nejčastěji přiváděno v horní části reaktoru, kde je k němu přimícháno buď shora nebo z boku zplyňovací médium. Vyrobený plyn proudí stejným směrem jako palivo. V reaktoru jsou stejné procesní zóny jako u protiproudého, pouze v jiném pořadí.

V nejužším místě, ve kterém se nachází oxidační zóna se obvykle přivádí zplyňovací médium. Výhodou tohoto provedení je malé celkové množství pyrolýzních produktů v plynu, jelikož před odvodem plynu z reaktoru produkty projdou redukční zónou, ve které se štěpí na rozžhaveném uhlí. Nevýhodou této koncepce je vyšší citlivost na velikost a vlhkost vstupního paliva a větší obsah tuhých částic. [1]



Obr. 2.2 Schéma souproutého reaktoru [1]

- Reaktor s křížovým tokem – tento typ reaktoru slouží ke zplyňování dřevěného uhlí, které se vyznačuje provozem v malém rozsahu pracovního výkonu a při vysokých teplotách. Ty však mohou vést k problémům s odolností konstrukčního materiálu reaktoru. Výhodou plynu, který byl vyroben v tomto typu reaktoru je jeho jednoduché čištění, ke kterému postačuje pouze cyklon a filtr. K nevýhodám patří vysoké nároky na dřevěné uhlí. [1]



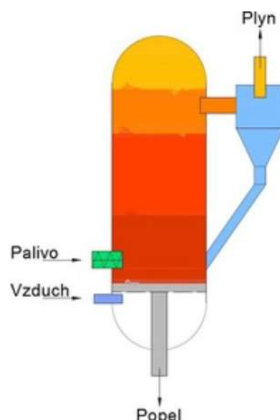
Obr. 2.3 Schéma reaktoru s křížovým tokem [1]

• Reaktory s fluidním ložem

Reaktory s fluidním ložem byly původně navrženy pro zplyňování uhlí. Z důvodu předcházení provozních problémů vyskytujících se u reaktorů s pevným ložem, mezi které patří například nerovnoměrné rozložení teplot v procesních pásmech, klenbování paliva nebo problémy s malými částicemi, které způsobují ucpání a tím zvyšují tlakové ztráty, se začaly používat i pro zplyňování biomasy. Tyto reaktory fungují na principu zplyňování ve vznosu. Na dně reaktoru se nachází směs paliva a inertního materiálu, kterým bývá nejčastěji křemičitý písek, keramika nebo popel. Skrz trysky, nacházející se rovněž na dně reaktoru, proudí dovnitř zplyňovací médium a směs fluidizuje v reaktoru. Fluidace je proces, kdy směs díky rychlosti

zplyňovacího média překoná prahové rychlosti fluidace, začne vířit a chovat se jako tekutina. Konstantní promíchávání směsi a zplyňovacího média zajišťuje jejich intenzivní kontakt, na druhou stranu však brání podobnému rozdělení procesu zplyňování do jednotlivých reakčních oblastí jako tomu bylo u reaktorů s pevným ložem. Procesy sušení, pyrolýzy, oxidace a redukce probíhají v celé reakční komoře a víceméně homogenně. Teplota fluidní vrstvy se pohybuje v rozmezí 700–900°C. V závislosti na rychlosti přivádění zplyňovacího média se reaktory dělí na reaktory se stacionární fluidní vrstvou nebo s cirkulující fluidní vrstvou. [6]

Reaktory se stacionární fluidní vrstvou se vyznačují tím, že je jasné viditelné rozhraní mezi vrstvou a prostorem nad vrstvou, respektive fluidní vrstva má viditelnou hladinu. Na rozdíl od toho u **reaktoru s cirkulující fluidní vrstvou** není žádná zřetelná hladina a vrstva je ohraničena stropem reaktoru. Ve svislém směru je rozdílná hustota směsi, přičemž u dna je nejvyšší a u stropu nejnižší. Za zvyšující se rychlosti se vrstva paliva začne nejprve rozpínat a snižovat svou hustotu a po dosažení rychlosti úletu začnou jednotlivé částice ulétávat. Unášené částice jsou zachycovány cyklony a vráceny zpět do spodní části fluidní vrstvy. [1]



Obr. 2.4 Schéma reaktoru s fluidní vrstvou [1]

- **Reaktory s unášivým proudem**

Při zplyňování v tomto typu reaktoru je nejemno rozemleté palivo, velikost zrn je obvykle menší než 0,1 mm, unášeno proudem zplyňovacího média reaktorem a tím zplyňováno. Celý proces probíhá rychle a při velmi vysokých teplotách, které jsou mezi 1200 a 1500 °C. Vysoké teploty zajišťují úplnou přeměnu uhlovodíkových sloučenin vznikajících při pyrolýze paliva. Současně se při takto vysokých teplotách popel taví a ve formě strusky je odváděn z reaktoru. [5]

2.3.3 Vstupní suroviny

Suroviny pro zplyňování se mohou lišit od zemního plynu, těžkých olejů, uhlí až po odpady a biomasu. Důsledkem přecházení od fosilních paliv, a to především od uhlí, k jiným typům paliv, narůstá v posledních letech v rámci environmentálních a politických úvah o ochraně ovzduší a klimatu zájem o využívání obnovitelných zdrojů, mezi které se řadí i právě již výše zmíněná biomasa. Mimo to, že je biomasa obnovitelným zdrojem, je také označována jako CO₂ neutrální, což znamená, že kolik oxidu uhličitého vznikne při jejím spalování, tak stejné množství sama spotřebuje při procesu fotosyntézy, kde k výrobě kyslíku využívá oxid uhličitý přítomný ve vzduchu. Ani emise SO_x a NO_x nejsou oproti jiným palivům vysoké, což pomáhá technologiím na biomasu plnit emisní limity, snížit emise síry a dusíku přispívající ke kyselým dešťům a plnit předpisy o ochraně životního prostředí. Kvůli těmto faktorům řada vlád vyvíjí

předpisy s cílem rozšířit využívání biomasy v příštích letech. Lze očekávat, že systémy zplyňování biomasy budou jednou z hlavních cílů, jak splnit stále se zpřísňující emisní limity. Technologie zplyňování biomasy totiž poskytuje příležitost, jak lze palivo – obnovitelnou biomasu, převádět na čisté topné plyny, které je pak dále možné využívat pro účely topení, výroby elektrické energie nebo při syntéze chemikálií. [2, 10]

Uhlí bylo po mnoho desetiletí primární surovinou pro zplyňovací jednotky. S narůstajícími obavami z problematiky znečišťujících látek v životním prostředí a možného nedostatku uhlí však v některých oblastech dochází k přechodu na jiné suroviny. Nicméně nadále patří mezi nejpoužívanější paliva. Složení uhlí je velmi složité a druhy uhlí se značně liší. Důležité vlastnosti uhlí pro zplyňování jsou jeho stáří, spékavost, obsah vody a vlastnosti popela. Proto jsou zplyňovače obvykle optimalizovány pro konkrétní druh nebo vlastnosti uhlí, jelikož v některých případech mohou být rozdílné vlastnosti uhlí nevhodné pro danou zplyňovací technologii. Na druhou stranu u většiny běžných zplyňovačů existuje značná flexibilita. [11]

Ropný koks patří mezi odpadní zbytky rafinérského průmyslu. Byl často používán jako doplňkové palivo při spalování v uhelných elektrárnách. Jelikož je však stále obtížnější tento materiál v elektrárnách spalovat, kvůli jeho vysokým emisím síry, stal se atraktivní surovinou pro zplyňování, protože hlavním požadavkem na zplyňovací surovinu je, aby obsahovala jak vodík, tak uhlík. Zplyňovače pro ropný koks jsou podobné jako pro uhlí, pouze je nutná buď vyšší teplota nebo delší doba zdržení pro dosažení stejné přeměny uhlíku jako v případě uhlí, kvůli jeho nižší reaktivitě. Typický zplyňovací systém, který je součástí rafinérie se skládá z několika provozů zahrnujících přípravu paliva, samotný zplyňovač, jednotky pro separaci kyslíku ze vzduchu, jednotky pro regeneraci síry, čištění plynu a následných procesů v závislosti na požadovaných produktech. [7, 12]

Plynná a kapalná paliva sloužící pro výrobu plynu jsou z největší části zastoupena zbytky a odpadními produkty z rafinérií. Dokonce více jak 95 % zplyňovaného kapalného materiálu tvoří rafinérské zbytky. Samotný pojem „zbytky z rafinace“ zahrnuje širokou škálu látek, jejichž společným znakem je jejich původ z destilace a možné následné úpravy ropy. Mezi další paliva mající jiný původ, než z oblasti rafinérií jsou orimulsion, kapalně organické zbytky, uhelný dehet, použité mazací oleje, zemní plyn nebo koksárenský plyn. [7]

Odpady jsou snadno dostupným, levným palivem s vysokým obsahem organických látek, protože právě organické materiály tvoří největší složku komunálního odpadu. Ty musí být zpracovány tak, aby vyhovovaly konkrétnímu použitému procesu zplyňování. Jedinou částí komunálních odpadů, kterou nelze zplyňovat jsou kovy a sklo. Textilie, gumu včetně starých pneumatik a všechny druhy plastů zplyňovat lze, a to za předpokladu, že je využito adekvátního čištění plynu. Většina z hlavních typů běžně používaných zplyňovačů může být upravena a použita pro různé druhy odpadů jako paliva. Stále více však roste zájem o zplyňování plazmou, a to zejména v souvislosti s komunálními odpady. Plazmové zplyňování totiž umožňuje díky systému plazmových hořáků zplyňovat při extrémně vysokých teplotách od 4000 °C do více než 7000°C. Při takto vysokých teplotách dochází k úplnému rozkladu toxických látek na jejich elementární složky, které lze snadno neutralizovat. Organické sloučeniny v palivu se přeměňují na plyn, podobně jako u jiných technologií a veškeré zbytkové anorganické materiály a těžké kovy jsou roztaveny a odvedeny jako struska, která je vysoce odolná proti loužení. [12]

Biomasa je široký termín používaný k popisu jakéhokoli organického materiálu, který pochází z rostlinné nebo živočišné hmoty a je primárně používán jako palivo. Patří sem dřevo,

potravinářské plodiny, rostliny bylinného charakteru, travní porosty, rychle rostoucí dřeviny, zbytky ze zemědělství a lesnictví a organické složky komunálních a průmyslových odpadů. Z biomasy je vyloučen organický materiál, který byl geologickými procesy transformován na fosilní paliva jako je uhlí, ropa nebo zemní plyn. Chemické složení biomasy se podstatně liší, kvůli široké škále použitelných typů, ale mezi její hlavní složky patří vlhkost, uhlohydráty, lignin a minerální látky, které se při spalování nebo zplyňování transformují na popel. Používání biomasy oproti fosilním palivům může napomoci ke snížení emisí skleníkových plynů. I přesto, že transformací biomasy na energii vzniká také oxid uhličitý, tak stejné množství oxidu uhličitého je znovu spotřebováno v budoucím růstu další biomasy. [7]

Existují dvě metody přeměny biomasy na vysoce hodnotné konečné produkty, a to biochemická a termochemická přeměna. Biochemická přeměna obecně zahrnuje použití biologických procesů k přeměně biomasy na biopaliva, chemikálie a elektrickou energii. V případě výroby ethanolu alkoholovým kvašením se k extrakci cukrů z biomasy používají enzymy a chemické procesy. Takto získané cukry jsou dále organickou fermentací převedeny na ethanol. Ten je využíván jako ekologické palivo pro spalovací motory. Oproti tomu procesem anaerobní fermentace – metanovým kvašením vzniká bioplyn. Poslední přeměnou je esterifikace surových olejů, při které se vylisovaný olej, substitucí metylalkoholu za glycerin, mění na metylester, vyznačující se podobnými vlastnostmi a výhřevností jako má motorová nafta. [12, 13]

Termochemické přeměny využívají k přeměně biomasy na kapalná paliva, chemikálie a elektrickou energii tlak a teplo. Řadí se mezi ně procesy zplyňování, které probíhají za použití menšího množství kyslíku, než je množství stechiometrické, pyrolýza, při které dochází ke zplyňování biomasy v nepřítomnosti kyslíku a také klasické spalování. Vzniklý plyn se ovšem v případě zplyňování čistí mnohem snadněji a ekonomičtěji než plyny produkované samotným spalováním, a navíc ho lze zpracovat na řadu prodejných produktů. [12]

2.3.4 Zplyňovací média

Obsah plynného produktu je závislý i na druhu zplyňovacího média. Nejčastěji využívanými médii jsou vzduch, kyslík nebo pára. Dále to však může být například oxid uhličitý, vodík nebo směsi již zmíněných médií. Nejen samotný typ média ovlivňuje výsledné složení plynu, ale i poměr paliva vůči zplyňovacímu médiu hraje důležitou roli. Tento parametr je u různých médií vyjádřen odlišně. [14]

Zplyňování kyslíkem nám poskytuje více kvalitní plyn s výhřevností 10–15 MJ/m³, jelikož se skládá především z oxidu uhelnatého a vodíku. Tento plyn se často označuje jako syntézní plyn, protože kromě tepelných a energetických aplikací ho lze použít také pro syntézu methanolu, amoniaku a dalších chemikálií. V procesu zplyňování dosahujeme teplot mezi 1000 až 1400°C. Nevýhodou je, že se jedná o mnohem sofistikovanější a nákladnější proces, který vyžaduje samostatné zařízení pro extrakci potřebného kyslíku ze vzduchu. [15]

Nejpoužívanější technologií je **zplyňování vzduchem**. Tato metoda je levná, díky snadné dostupnosti vzduchu. Výsledný produkt má však nízkou výhřevnost 4–6 MJ/m³ a vznikají vedlejší produkty jako voda, CO₂, uhlovodíky, dehty a plynný dusík. Vzniklý plyn je vhodný pro přímé topení nebo pro použití v motorech. Teploty v reaktoru jsou v rozmezí 900–1100°C. [15]

Parním zplyňováním se přeměňuje uhlíkatý materiál na plyny (H₂, CO, CO₂, CH₄, lehké uhlovodíky), uhlí a dehet. Pára ale také může být přidávána do procesu zplyňování vzduchem a kyslíkem, aby působila jako tepelný moderátor, zvyšující tepelnou hodnotu plynu.

Pro zplyňování biomasy se kyslík spolu s parou nevyžadují, ale používají se ke zplyňování méně reaktivních paliv jako je uhlí. Nevýhodou tohoto média je možný vznik koroze, na druhou stranu ale minimalizuje složky dehtu v plynu. [15]

2.4 Chlazení plynu

Plyn opouští reaktor při vysokých teplotách pohybující se od 550 °C až do teploty dané použitou technologií. Kromě problému týkající se vysoké teploty je také kontaminován nečistotami jako jsou tuhé částice, síra, chlor, dehty a další složky, které musejí být odstraněny, než je plyn připraven ke konečnému využití. Všechny tyto procesy pro odstraňování nečistot, a to dokonce i procesy čištění horkého plynu pracují při teplotách podstatně nižších, než je teplota ve zplyňovači, proto je vždy potřeba chlazení plynu. Pro dosažení nezbytné efektivity procesu je chlazení spojeno s rekuperačními systémy zpětného získávání tepla z plynu. Systémy rekuperace mohou v závislosti na použité technologii získat zpět významnou část energie obsažené v tomto plynu ve formě latentního a citelného tepla, která může být využita například pro zvýšení parametrů páry. Návrh systému chlazení a rekuperace se odvíjí od vlastností přiváděného paliva, vyráběného plynu obsahujícího kontaminanty a charakteristiky různých zplyňovacích procesů. Každá koncepce však musí brát v úvahu fakt, že po ochlazení plynu projdou všechny unášené částice popela velkým teplotním rozsahem a popel se stává lepkavým. Proto je potřeba co nejrychleji přejít na teplotu, při které popel vysychá. Plyny vzniklé zplyňováním biomasy podléhají navíc problémům s alkalickými uhličitany obsaženými v popelu, ty mohou totiž v teplotním okně 600 a 900 °C kondenzovat nebo desublimovat a způsobovat tak další znečištění. Při nižších teplotách je hlavní příčinou znečištění přítomnost dehtů v plynu, které pod bodem kondenzace znečišťují výměníky tepla. [7]

Horký plyn z reaktoru je chlazen sálavým nebo konvekčním tepelným výměníkem nebo systémem přímého chlazení, kde je do horkého surového plynu vstřikována voda nebo chladný recyklovaný plyn. Následně už při takto snížené teplotě prochází plyn celou řadou výměníků tepla pro zpětné získávání tepla. Vzniklá pára o požadovaných parametrech je využita pro výrobu energie v zařízení nebo pro vytápění. [16]

3 Nečistoty v plynu

Plynný produkt opouštějící zplyňovač obsahuje tuhé částice, dehty a další složky, které mohou poškozovat technologie, pro které byl plyn vyroben. Proto musí jeho složení odpovídat požadavkům dané technologie. U některých aplikací, jako jsou pece nebo systémy spalování je dostačující malé nebo žádné čištění, v jiných případech, kde jsou plynové turbíny nebo spalovací motory je nutné důkladné čištění, aby byly splněny požadavky na kvalitu paliva. V případě použití plynu pro syntézu kapalných paliv musí být plyn nejenom dostatečně čistý, ale je třeba také dodržovat přesné poměry vodíku a oxidu uhelnatého. Koncentrace nečistot závisí na konstrukci reaktoru a dalších faktorech, které byly uvedeny dříve. I přesto, že vybráním a navrhnutím vhodného reaktoru můžeme snížit množství kontaminantů hned u zdroje, tak je ve většině případů vyžadováno následné čištění plynu. V závislosti na druhu a množství kontaminantů jsou voleny různé typy čistících systémů jako jsou cyklony, pračky nebo filtry. [16] Mezi hlavní kontaminanty, které musejí být z plynu odstraněny jsou [17]:

- tuhé částice,
- alkalické sloučeniny,
- sloučeniny obsahující dusík,
- síra a sloučeniny obsahující síru,
- dehet,
- nízkomolekulární uhlovodíky (metan, etan),
- sloučeniny chloru a fluoru.

3.1 Tuhé částice

Tuhé částice jsou kontaminanty v pevné fázi, které jsou obsaženy v surovém plynu. Tvoří je anorganický popel, vznikající z minerálních látek biomasy, zuhelnatělý materiál (polokoks), vznikající v důsledku neúplného zplynění biomasy, případně inertní materiál ze zplyňovacího lože fluidních reaktorů. Částičky zuhelnatělého materiálu odcházející v plynu současně přispívají ke snížení účinnosti přeměny, jelikož představují podíl nepřeměněného uhlíku z biomasy. Proto jsou v některých případech z plynu odebírány a opětovně zaváděny do reaktoru, aby došlo k jejich úplnému zplynění a zvýšení celkové účinnosti procesu. Velké množství částic bývá obsaženo v plynu produkovaném ve fluidním reaktoru, který se využívá u velkých zplyňovacích jednotek především kvůli zajištění rovnoměrných podmínek během zplyňování díky turbulentnímu prostředí. Pro oddělení úletových částic od plynu musí systémy s fluidním ložem zahrnovat cyklony, sloužící jako počáteční technologie pro odstranění většiny hrubých částic. Jemnější popílek skládající se z částíček o menším průměru však zůstane v proudu plynu. Množství tuhých znečišťujících látek ve vyrobeném plynu tedy závisí jak na typu reaktoru, tak na obsahu popeloviny ve výchozí surovině biomasy. Pro konkrétnější představu rozdílů množství popelovin v jednotlivých typech biomasy budou uvedeny tři příklady. V čistém dřevě je koncentrace minerálů obvykle 1–2 %, v bylinných plodinách okolo 10 % a ve zbytcích z plodin jako je sláma nebo slupky dokonce až 15–20 %. K množství popela však mohou přispívat i minerální látky z jiných zdrojů, a to například z písku nebo hlíny, která se při sklizení a manipulaci s biomasou mísí. Tuhým částicám v plynu nelze zcela zabránit, a jelikož způsobují odírání a poškozování navazujících zařízení a jejich koncentrace je omezena emisními předpisy, je nutné je z plynu odstraňovat. [2, 17]

3.2 Alkalické sloučeniny

Nejenom množství popela, vznikajícího z minerálních látek biomasy je třeba brát v úvahu. Důležitou roli hraje i jeho složení. Chemické složení popela totiž ovlivňuje jednak teploty měknutí, tání, tečení a odpařování popela, tak i další znečištění plynu. Popel z biomasy obsahuje velké množství alkalických kovů, které způsobují problémy při čištění plynu. Významnou roli hraje především množství draslíku, jelikož draslík je nezbytným prvkem pro růst rostlin. V popelu obsažené draselné a sodné soli se začínají odpařovat při teplotách okolo 700 °C a zůstávají přítomny v plynu i při vysokých teplotách. Odpařování popela zahrnuje komplexní interakci alkalických solí, které se odpařují za vzniku produktů jako je KOH a KCl. Ty dále reagují s chlorem a sírou. Alkalické páry není snadné z proudu horkého plynu odstranit. Kondenzace odpařených alkalických sloučenin obvykle začíná při asi 650 °C na pevných částech v proudu a následně pokračuje na chladnějších površích jako jsou například výměníky tepla. Ve výsledku mohou být odpařené alkalické soli přítomny v plynu i v technologiích využívajících vyrobený plyn, pokud po ochlazení plynu a kondenzaci alkalických par na tuhých částech nedojde k jejich účinnému odstranění z plynu, mohou se páry znovu odpařit například ve spalovací komoře. I v systémech, kde není problém s usazováním horkých par může přítomnost alkalických solí způsobit problémy. Alkalické soli totiž působí korozivně na kovové povrchy a mohou inaktivovat katalyzátory. [2, 19]

3.3 Sloučeniny obsahující dusík

Hlavním kontaminantem na bázi dusíku v produkovaném plynu je amoniak. Amoniak vzniká z bílkovin a dalších dusíkatých složek obsažených v biomase. V případě, že se bude biomasa skládat z většího množství živočišných odpadů, bude produkce amoniaku narůstat. Koncentrace amoniaku v plynu je dána emisními limity, ale u většiny běžných surovin z biomasy je jeho množství relativně nízké. Amoniak v proudu produkovaného plynu je nežádoucí především z důvodu, že v případě jeho následného spalování vede ke vzniku emisí NO_x, pro které platí přísné emisní limity. NO_x samo o sobě vzniká ve zplyňovačích jen v malém množství, jelikož reakce dusíku nebo molekul obsahující dusík s kyslíkem jsou typické především pro spalovací procesy, které probíhají při vyšších teplotách. I přesto, že výsledný plynný produkt bude tedy obsahovat jen malé množství NO_x, je potřeba obsah dusíku v plynu hlídat a čistit, jelikož může mít negativní dopady a způsobovat zvýšené hodnoty emisí v technologii, ve které bude plyn následně spalován, stejně jako je tomu u všech spalovacích procesů. Výhodou plynu je ovšem fakt, že oproti použití pevných paliv je řízení spalovacího procesu snadněji proveditelné a může tak vést k nižším emisím vzniku NO_x, což má značný potenciál v oblasti emisí životního prostředí. [2, 17]

3.4 Sloučeniny obsahující síru

Biomasa obsahuje jen malé množství síry, pohybující se v řádech desetin procenta. Během zplyňování je síra přeměna z největší části na sirovodík, méně pak na karbonylsulfid a v nepatrném množství vzniknou i oxidy síry a sirouhlík. Právě díky nízké koncentraci síry v biomase, a tudíž i jejímu malému množství v plynu je jeho použití výhodné pro účely spoluspalování, kde čistší spaliny z biomasy zředí spaliny z uhlí a celková koncentrace síry na jednotku spalin se tak sníží. Dokonce ve většině případů, kde se plyn z biomasy používá jako topný plyn, nebude technologie pro odstranění síry potřebná. Na druhou stranu v některých aplikacích, kde je naopak vyžadováno velmi nízké množství síry, může být před jejím odstranění nutná konverze karbonylsulfidu na sirovodík, nazývaná jako katalytická hydrolýza.

Odstraňování síry je také důležité vzhledem k jejím korozivním účinkům na ocelové konstrukční materiály. [16]

Síra však představuje i jiný závažný problém. Tím je její negativní vliv na mnohé druhy katalyzátorů, jejichž funkcí je zbavovat se dalších kontaminantů v plynu. Vlivem přítomnosti síry v plynu dojde k otrávení katalyzátoru, což způsobí jeho deaktivaci. Například katalyzátory na štěpení dehtu jsou velice citlivé na obsah síry, tudíž v těchto systémech bude nutné její důkladné odstranění. [17]

3.5 Nízkomolekulární uhlovodíky a sloučeniny chloru

V produkovaném plynu se vyskytují i nízkomolekulární uhlovodíky jako je metan a etan. Pouze v případě, že je produkt využíván jako topný plyn jsou tyto uhlovodíky dokonce prospěšné, protože zvyšují výhřevnost plynu. Jinak jsou ale nežádoucími složkami plynu, kvůli jejich nereaktivnosti a snižování tak celkové přeměny na požadovaný produkt. Přebytké uhlovodíky mohou navíc deaktivovat katalyzátory v systému. [2]

Chlor se vyskytuje především v uhlí, v biomase je obsažen pouze v malé koncentraci. S vodíkem reaguje za vzniku kyseliny chlorovodíkové, která je při vysokých teplotách obsažena v plynu, ale při podkročení teploty rosného bodu kondenzuje. Právě zmíněný kondenzát způsobuje značné problémy, jelikož působí korozivně na ocelové materiály. Stejně jako síra navíc deaktivuje některé typy katalyzátorů v systémech. [7]

3.6 Dehet

Dehem je označována směs látek s různou strukturou a chemickou povahou, mezi které se podle definice řadí organické látky s bodem varu vyšším než benzen, přičemž teplota varu benzenu je 80,1 °C. Ve většině případů se jedná o viskózní kapaliny s charakteristickým zápachem. Přestože je zplyňování známo již dlouhou dobu a existuje velké množství různých typů reaktorů, žádný z nich není schopen produkovat plyn bez dehtů. Ty totiž vznikají během procesu pyrolýzy, který je nezbytnou součástí zplyňování. Existuje ovšem řada aspektů, které mají přímý vliv na složení a koncentraci dehtu. Mezi ně patří fyzikálně–chemické vlastnosti paliva, rozložení teplot, typ reaktoru včetně umístění pyrolýzních zón a doba setrvání v reaktoru. Podle stupně transformace dehtu a jeho složení se užívá rozdělení na primární, sekundární a terciální, obecně ale obsahuje aromáty, mezi které se řadí styren, xylen, toluen a etylbenzen, dále pak kyseliny, aldehydy, alkoholy, furany, fenoly a polycyklické aromatické uhlovodíky jako je například naftalen, inden, pyren, metylnaftalen. [17, 18]

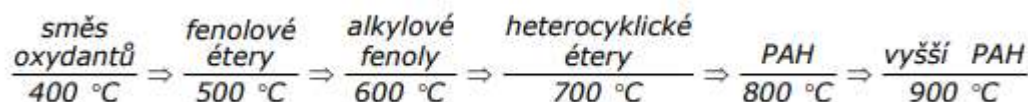
V proudu horkých plynů se odpařený dehet vyskytuje ve formě páry nebo perzistentního aerosolu. V teplotních oblastech nad 400 °C mohou dehty podstoupit dehydratační reakce za vzniku zuhelnatělého materiálu a koksu. Při nižších teplotách snadno kondenzují. Nejčastěji dochází k jejich kondenzaci na studených površích za zplyňovačem, což vede k problémům s ucpáním a znečištěním potrubí a dalšího vybavení. I přesto, že dehty způsobují značné potíže a je potřeba je odstraňovat, existují i některé aplikace, kde jsou naopak prospěšné. V produkovaném plynu, sloužícím jako palivo pro spalování v hořácích, kde nedochází k jeho chlazení a kondenzaci je využito energetického obsahu dehtu ke zvýšení výhřevnosti paliva. [2, 20]

3.6.1 Vznik a složení dehtu

Dehet vzniká jako vedlejší produkt pyrolýzních reakcí, přičemž hlavním zdrojem je prchavá hořlavina. V průběhu ohřívání je biomasa dehydratována, rozpadá se a odpařuje se z ní prchavá hořlavina. Ta může být buď tepelně rozložena za vzniku permanentních plynů

nebo může projít dehydratační, kondenzační a polymerační reakcí vedoucí k tvorbě dehtu. Složení a koncentrace vznikajícího dehtu je závislá na podmínkách během zplyňování, době setrvání při určité teplotě a na typu reaktoru. [2]

Zásadní vliv na složení dehtu má teplota, kdy během jejího zvyšování od 400 °C do přibližně 900 °C probíhá transformace jednotlivých složek. Při vyšších teplotách klesá zastoupení směsi oxidantů a fenolů, ale výrazně roste množství éterů a polyaromatických látek, které jsou hůře rozložitelné. Průběh přeměny jednotlivých složek v závislosti na teplotě je znázorněn na Obr. 4. S rostoucí teplotou současně klesá celková koncentrace dehtu v plynu, ale roste jeho stabilita, což následně způsobuje jeho obtížné odstraňování z plynu. [19]



Obr.6 Postup vzniku dehtových sloučenin [19]

Doba setrvání má podobný vliv jako zvyšování teploty. S delším časem přibývá polyaromatických uhlovodíků, zároveň celková koncentrace dehtu v plynu klesá a roste teplota jeho rosného bodu. [20]

Množství a složení dehtu v neposlední řadě závisí i na typu zplyňovacího zařízení. Souproudé zplyňovače produkují plyn obsahující především terciální dehet, zatímco z protiproudých zařízení je odcházející plyn kontaminován primárním a sekundárním dehtem. Také množství produkovaného dehtu je velmi rozličné u jednotlivých typů zařízení. V souproudém reaktoru je obsah dehtu v plynu nejčastěji v rozmezí 0,1–1,2 g/m³, oproti tomu v protiproudém reaktoru je množství dehtu mnohonásobně vyšší a pohybuje se v rozmezí 20–100 g/m³. Koncentrace dehtu u reaktoru s fluidním ložem se nejčastěji pohybuje v rozmezí 1–15 g/m³. Typické intervaly koncentrace dehtu i s hodnotami minima a maxima pro jednotlivá zařízení jsou uvedena v Tab. 3.1. [2, 20]

Tab. 3.1 Obsah dehtu v plynu z biomasy [2]

Typ zplyňovacího zařízení	Obsah dehtu v plynu [g/m ³]		
	Min.	Max.	Typický rozsah
Souproudý reaktor	0,04	6	0,1–1,2
Protiproudý reaktor	1	150	20–100
Reaktor s fluidním ložem	<0,1	23	1–15
Reaktor s cirkulujícím fluidním ložem	<1	30	1–15

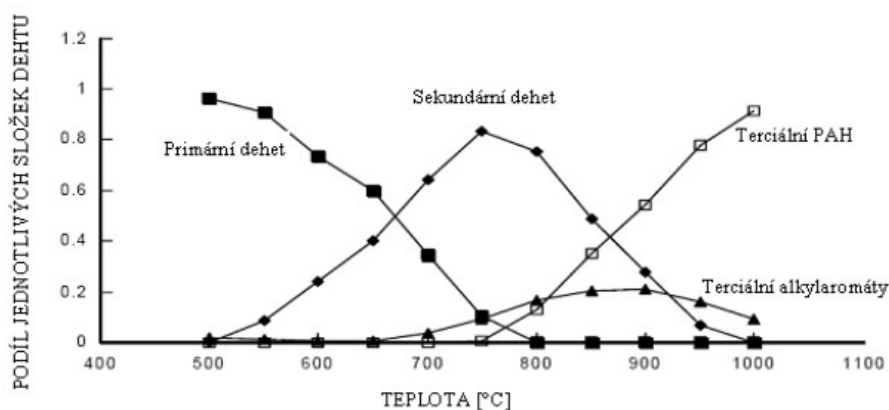
3.6.2 Rozdělení dehtu

Jelikož dehet obsahuje velkou směs látek s různou strukturou a chemickou povahou, používá se pro jeho lepší charakterizaci rozdělení podle stupně transformace na primární, sekundární a terciální dehet. Přičemž jednotlivé kategorie dehtu mají podobné fyzikálně–chemické vlastnosti. [19]

Primární dehet vzniká při samotné pyrolýze a obsahuje její přímé produkty, kterými jsou fragmenty biomasy, lignitu, pryskyřice, uhlovodíky (např. alkany, cykloalkany, alkeny),

alkoholy, aldehydy, kyseliny, heterocykly a monoaromatické uhlovodíky. Hlavním zdrojem těchto látek je prchavá hořlavina. Největší množství se uvolní při teplotě okolo 500 °C, naopak minimální množství vzniká při teplotě okolo 800°C. Jelikož je primární dehet a jiné pyrolyzní produkty termicky nestabilní, přecházejí v rozmezí teplot 500–1000 °C na **dehet sekundární**. Ten je tvořen zejména stabilnějšími fenoly, kresoly a olefiny. Sekundární dehet má nejvyšší koncentraci při teplotě 750 °C, kdy se začíná přetvářet v dehet terciální. [20]

Terciální dehet vzniká v teplotním okně 650–900 °C. Mezi jeho hlavní složky patří alkylaromáty (např. toluen, xylen, styren) a polyaromatické uhlovodíky jako je naftalen, pyren nebo metylnaftalen. S rostoucí molekulovou hmotností obsah jednotlivých složek dehtu klesá, ale jejich stabilita roste. Proto je jejich odstranění z nosného plynu značně komplikované. [20]



Obr. 3.1 Podíl jednotlivých složek dehtu v závislosti na teplotě [19]

Druhou variantou pro rozdělení dehtu je použití systému klasifikace dehtu podle ECN (Energy research Centre of the Netherlands). ECN definovalo jednotlivé třídy dehtu podle jeho rozpustnosti ve vodě a kondenzace. Tyto třídy jsou uvedeny v Tab. 3.2. [39, 40]

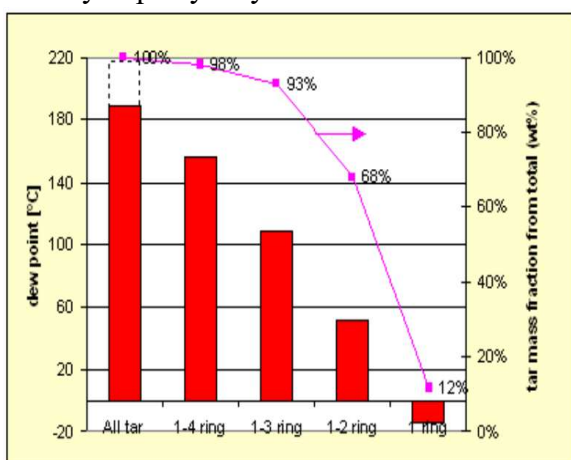
Tab. 3.2 Třídy dehtu dle ECN [39, 40]

Třída	Charakteristika		Jednotlivé složky
1	dehty nezjistitelné plynovou chromatografií	vysoká teplota kondenzace i při nízkých koncentracích	fragmenty biomasy, nejtěžší dehty
2	heterocyklické sloučeniny	vysoká rozpustnost ve vodě, velice reaktivní	fenol, pyridin, kresol, chinolin
3	aromatické sloučeniny s jedním benzenovým jádrem (lehké uhlovodíky)	nejdou důležité z hlediska kondenzace a rozpustnosti, vysoce těkavé, nízký rosný bod, zůstávají v plynném stavu	xylen, styren, toluen, etylbenzen
4	lehké polyaromatické uhlovodíky (2 – 3 benzenová jádra, PAH)	kondenzace při relativně vysokých koncentracích a středních teplotách	naftalen, bifenyl, antracen, metyl-naftalen, ethylnaftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren
5	těžké polyaromatické uhlovodíky (4 – 5 benzenových jader, PAH)	kondenzace při nízkých koncentracích a vysokých teplotách, velice ovlivňují rosný bod dehtu	fluoranthén, pyren, chrysen, benzo-antracen, benzo-fluoranthén, benzo-pyren, perylen, indeno-pyren, dibenzoantracen, benzo-perylen
6	sloučeniny zjistitelné plynovou chromatografií, avšak neidentifikovatelné		neznámé

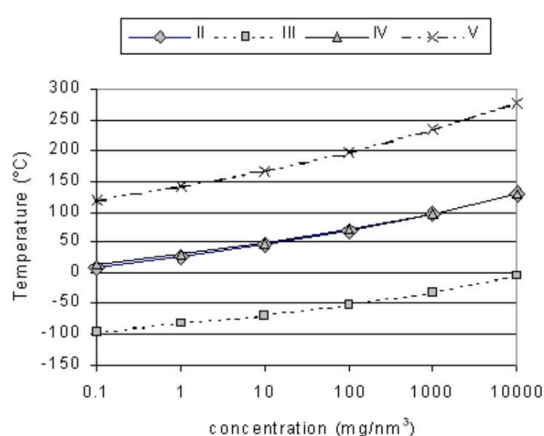
3.6.3 Vlastnosti dehtu

Jak již bylo zmíněno výše, dehet se skládá z velkého množství složek, jejichž vlastnosti se mohou značně lišit. Zatímco nízkomolekulární složky dehtu jsou v plynu obsaženy v plynné fázi, tak vysokomolekulární složky dehtu obvykle zkondenzují. Mezi nejdůležitější vlastností dehtu patří [19, 20, 39, 40]:

- **Kondenzace** – v případě dehtu je poměrně komplikovaný proces, jelikož závisí na spoustě faktorů, jako je teplota, tlak, podíl jednotlivých složek atp. Pro popis kondenzace je určující rosný bod. Teplota rosného bodu je taková teplota, při které je celkový parciální tlak dehtu v rovnováze s tlakem nasycených par dehtu. Jakmile okamžitá hodnota teploty procesu klesne pod hodnotu rosného bodu, dehet může začít kondenzovat. V případě, že děj probíhá velmi rychle, pak kondenzace nenastává a plyn se nazývá přesycený.



Obr. 3.2 Závislost teploty rosného bodu na jednotlivých složkách dehtu [39]



Obr. 3.3 Závislost teploty rosného bodu na koncentraci jednotlivých tříd dehtu [40]

- **Toxicita** – další důležitou vlastností dehtu je toxicita některých jeho složek, a to zejména polyaromatických uhlovodíků. Mezi PAH patří i některé nejzávažnější kontaminanty životního prostředí. Tyto látky mohou mít mutagenní a karcinogenní účinky, které stoupají s rostoucím počtem jader.
- **Rozpustnost** – také rozpustnost složek dehtu ve vodě je podstatnou vlastností, a to především pro návrh pracích kapalin pro mokré vypírky. Pro každou dvojici rozpouštědlo/rozpouštěná látka je samotná rozpustnost individuální a mohou být buď vzájemně plně rozpustné v celém koncentračním rozsahu, rozpustné pouze v určitém koncentračním rozsahu nebo nerozpustné.

4 Čištění plynu

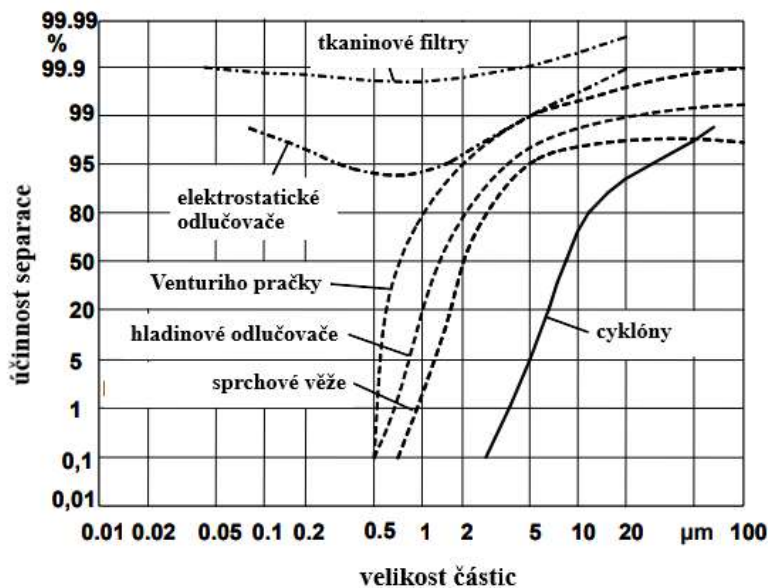
Čištění plynu zajišťuje konstantní kvalitu plynu, která je nezbytná v mnoha systémech, ve kterých dochází k jeho konečnému použití. Aby byl plyn s danou technologií kompatibilní, je nutná jeho úprava a čištění, jelikož surový plyn způsobuje abraze, nánosy na povrchu zařízení, koroze a další problémy. Primárně je však snaha o to, aby k vzniku škodlivin vůbec nedocházelo a jejich tvorba byla omezena již během pyrolýzního procesu. Ve většině případů je však zcela eliminovat nelze. Z tohoto důvodu existuje mnoho rozličných technologií pro čištění, které závisí na konkrétním složení plynu. Právě kvůli velkému množství druhů nečistot a jejich rozdílným vlastnostem je nelze odstranit pouze v jednom stupni. Většina systémů dokonce vyžaduje čištění plynu ve třech a více za sebou následujících stupních. Také sloučeniny dusíku, síry, chloru a dalších kontaminantů, které jsou sice obsaženy v plynu jen ve stopovém množství musí být odstraňovány, jelikož omezují funkci řady katalyzátorů, na kterých probíhají katalytické reakce pro štěpení dehtu. Právě dehet a tuhé částice jsou hlavním problémem surového plynu. Pro odstranění prachu existuje mnoho v praxi ověřených metod, například cyklony, bariérové filtry, elektrostatické odlučovače, tkaninové filtry, mokré pračky a jiné. Stejně tak je mnoho metod pro odstraňování dehtu, jako kondenzace a vypírka, katalyzátory, organická rozpouštědla, filtry nebo parní a suchý reforming. Kombinace těchto dvou nečistot však většinu metod vylučuje. U starších zařízení se odprášení plynu a zajištění vhodné čistoty z hlediska obsahu dehtu provádělo dvěma způsoby, a to buď kombinovaným odprášením a čištěním plynu pomocí vhodných praček nebo odděleným odprašováním plynu pro separaci tuhých částic a následné čištění plynu od dehtových sloučenin. Nejpoužívanější kombinace čistících technologií byla aplikace horkého cyclonu, mokrého elektrostatického filtru nebo bariérového filtru a mokré vypírky. U novějších zařízení se však většinou objevuje rozklad dehtu pomocí katalyzátorů, kvůli eliminaci ztráty citelného tepla plynu, jenž byla způsobena použitím mokré vypírky. [2, 5]

Z výše zmíněných používaných technologií je zřejmé, že plyn může být čištěn, buď v suchém nebo mokré prostředí. Suché čištění plynu lze rozdělit na čištění horkého plynu, při teplotách surového plynu nad 500 °C před jeho ochlazením a na čištění teplého plynu o teplotě pod 200 °C po ochlazení. Filtrační prvky pro horké plyny musí být tepelně odolné a obvykle sestávají z porézní keramiky nebo slinutých kovových materiálů. Čištění horkého plynu je primárně zajímavé pro technologie využívající plyn při vysokých teplotách, jako jsou plynové turbíny nebo palivové články. V případě čištění teplého plynu, kterému předchází jeho ochlazení, musí být udržována minimální teplota plynu, aby nedocházelo ke kondenzaci dehtu, vedoucí k provozním poruchám. Čištění plynu v mokré prostředí je založeno na principu odstraňování kontaminantů kapalnými médii ve vhodném pracovním systému. Dochází k přilnutí nečistot ke kapalině a jejich rozpuštění. Nevýhodou této aplikace je ztráta citelného tepla, velké množství odpadní vody a energetická náročnost. [5] Základní požadavky na metody čištění plynu jsou [20]:

- vysoká účinnost odstranění kontaminantů,
- nízká energetická náročnost (malá tlaková ztráta, nízký či žádný požadavek na přehřívání plynu nebo zařízení, vysoké využití fyzického tepla generovaného plynu),
- minimální odpad.

4.1 Čištění tuhých částic

Požadavky na odstraňování tuhých částic se významně liší v závislosti na výsledném použití produkovaného plynu. Jiné požadavky na velikost a množství částic budou mít plynové motory nebo plynové turbíny oproti systémům, pro které je plyn vyráběn pouze za účelem spalování a výroby tepelné a elektrické energie [2]. Na Obr. 8 je přehled typicky používaných procesů pro odstraňování tuhých částic v závislosti na účinnosti separace. Je zde patrná silně klesající účinnost separace v cyklónech pro částice menší než 10 μm a pro systémy mokrého čištění plynu o velikostech zrn menších než 1–2 μm .



Obr. 4.1 Účinnost separace pro typicky používané metody čištění tuhých částic [5]

Mezi primární typy systémů pro odstraňování tuhých částic patří:

- cyklony,
- bariérové filtry,
- elektrostatické odlučovače,
- mokré pračky.

4.1.1 Cyklony

Plyn obsahující tuhé částice je přiváděn axiálně nebo tangenciálně do cyklonu, který má tvar válcové nádoby, obvykle s kuželovitým spodním dílem. Víření plynu je vytvářeno buď samotným tangenciálním vstupem nebo prostřednictvím vodících lopatek, připevněných k obvodu stěny cyklonu. Vlivem rotujícího proudu působí odstředivé síly na pevné částice, ty jsou odstředovány ze směru hlavního proudu, naráží na stěny cyklonu, ztrácí svou rychlost a odpadávají do sběrné nádoby. Plyn, zbaven hrubých částic, je odtahován směrem vzhůru kónickou nebo válcovou centrální trubicí. Díky své jednoduché konstrukci, nízké tlakové ztrátě, nízké ceně a dobrým vlastnostem, pokud jde o oddělování hrubých částic o velikosti 5 až 10 μm , se ve většině případů cyklony používají v zařízeních, kde slouží k odstraňování nejhrubších částic z plynu [5]. Cyklonové filtry také v malém množství odstraňují z plynu i dehty a alkalické látky, které zkondenzovaly na povrchu tuhých částic a předcházejí tak znečištění a ucpání povrchů filtrů [2]. Odpařené formy těchto látek, však v proudu plynu zůstávají a dehet, který zkondenzuje na stěnách cyklonu, může přispívat k jeho ucpání.

V případě návrhu a dimenzování materiálu cyklonu pro vysoké teploty, mohou pracovat i v oblastech horkého plynu.

4.1.2 Bariérové filtry

Bariérové filtry zahrnují řadu porézních materiálů, které umožňují prostup plynů, ale zamezují průchodu nechtěných tuhých částic. Filtry účinně odstraňují z proudu plynu částice malého průměru od 0,5 do 100 μm . V případě zmenšení velikosti pórů v materiálu lze dokonce oddělit i částice sub-mikronových velikostí, což je ale vykoupeno nárůstem tlakového rozdílu plynu při prostupu filtrem. Proto jsou výsledkem technických a ekonomických omezení filtry, odstraňující částice o nejmenším průměru přibližně 0,5 μm . [5]

Tento typ filtrů je velmi účinný při odstraňování suchých částic, méně vhodný je však pro mokré či lepkavé nečistoty jako jsou dehty. Ty se zachytí na povrchu filtru a mohou způsobit znečištění a ucpání. Proto se pro odstranění zachycených nečistot filtry čistí periodickým průchodem pulzujícího čistého plynu skrz filtr v opačném směru, než je tok surového plynu. Aby se již z počátku snížilo zatížení filtrů, instalují se před ně obvykle cyklony. Mezi vhodné bariérové filtry pro čištění plynu z biomasy patří:

- pevné svíčkové filtry,
- filtry s příčným průtokem,
- tkaninové filtry,
- sorpční, patronové a náplňové filtry.

Pevné svíčkové filtry, někdy nazývané také jako filtry horkých plynů poskytují příležitost k produkci čistého plynu při zachování jeho citelného tepla. Filtrační prvky tzv. filtrační svíčky mají tvar trubek, jejichž stěny jsou tvořeny porézní keramikou nebo kovem. V případě velmi vysokých teplot může použití pórovitých kovových filtrů vyžadovat částečné chlazení produkovaného plynu, aby se zabránilo slinování kovu. Kovové filtry jsou navíc náchylné ke korozi, a proto se používají pro střední až vysoké teploty. Oproti tomu keramické filtry jsou vhodné pro použití při vysokých teplotách, ale jsou křehké a mohou se během teplotního cyklu zlomit od tepelného namáhání. Také jsou citlivé na reakce s parami alkálií, které mohou vést k jejich rozkladu nebo ucpání. [2]

Keramické filtry s příčným průtokem se od svíčkových filtrů liší především svou geometrií a směrováním proudu plynu přes filtrační přepážky. Hlavní výhodou je 7 až 10krát větší filtrační plocha vzhledem k objemu filtru, díky jeho složitější geometrii. [5]

Tkaninové filtry jsou tvořeny nejčastěji textilními rukávy navléknutými na kovových výztužích. Rukávy jsou vyrobeny z tkaných či netkaných materiálů vhodných pro provoz do 350 °C. V závislosti na požadavcích použití jako je provozní teplota, tlaková ztráta, velikost filtrovaných částic aj. se však mohou vyrábět i z jiných druhů materiálů, které dané požadavky lépe splňují. Surový plyn vstupuje do filtrační komory, proudí filtračními rukávy z vnější strany dovnitř a v horní straně komory vystupuje ven. Na povrchu textilního materiálu se usazují malé částice, jejichž množství postupně narůstá a vytváří filtrační koláč. Potenciálním problémem je však přítomnost dehtu v plynu. Ten musí být před použitím rukávového filtru odstraněn nebo teplota musí zůstat dostatečně vysoká, aby se zabránilo jeho kondenzaci. Kondenzace dehtu na samotném filtru nebo na filtračním koláči by vedla k jeho ucpání. Účinnost filtrace se zvyšuje s nárůstem filtračního koláče, který zachycuje i velice malé částice o průměrech v řádu sub – mikronů. Jeho nevýhodou je však zvýšení tlakové ztráty, která se pohybuje v rozmezí od 2 do 15 mbar [5]. Po dosažení maximální stanovené tlakové ztráty musí být filtr

regenerován. Regenerace je prováděna buď prouděním čistého média proti směru proudění surového plynu nebo se využívá regenerace vibracemi, při kterých jsou filtry protřepány, aby tak došlo k odstranění usazených částic.

Dalšími typy bariérových filtrů jsou filtry **sorpční**, **patronové** nebo **náplňové**. Sorpční filtry pracují na principu adsorpce, kde využívají adsorpčních látek s co největším měrným povrchem a množstvím pórů a trhlín. Hodnota měrného povrchu je z hlediska účinnosti toho typu filtru klíčová. Typickou sorpční látkou je aktivní uhlí, ale může to být také aktivní koks, silikagel, saze a další. Tyto materiály jsou obvykle uloženy ve filtračních patronách. Vhodně zvolenou sorpční látkou je filtr schopen zachytávat organické páry a rozpouštědla, styren, amoniak, oxid siřičitý, sirovodík, chlor, formaldehyd a řadu dalších. Podobné sorpčním filtrům jsou filtry patronové. Ty se mohou vyskytovat v různých tvarech, provedeních a velikostech. Podle požadavků na jeho filtrační vlastnosti lze využít širokou škálu materiálů. Důležitou roli zde opět hraje velká filtrační plocha, které se nejlépe dosahuje skládáním filtračního materiálu. Mezi bariérové filtry se mohou řadit také filtry náplňové, i když je jejich fungování lehce odlišné. Do filtru se vkládá náplň, která slouží pro zachycování nečistot plynu. Náplně mohou být ve formě zrn, tělísek, třísek případně silné vláknité vrstvy. Nevýhodou je akumulace a obtížné odstraňování zachycených nečistot z lože náplně. [2, 21, 22]

4.1.3 Elektrostatické odlučovače

Separace tuhých částic v elektrostatických odlučovačích je založena na účinku působení síly na elektricky nabitě částice v elektrostatickém poli. Princip fungování lze popsat třemi základními procesy, kterými jsou [5]:

- 1) elektrické nabíjení částic v elektrostatickém poli, vlivem vysokonapěťových elektrod,
- 2) oddělení nabitých částic z proudu plynu, působením přitažlivých sil elektrod opačné polarity,
- 3) odstranění usazených částic ze sběrných elektrod.

Částičky se ze sběrných elektrod odstraňují suchou nebo mokrou metodou. V případě suché metody dochází k pravidelnému mechanickému oklepávání sběrných elektrod. Princip mokré metody spočívá v odstraňování částic tenkým filmem tekoucí vody po sběrné elektrodě. Elektrostatické odlučovače se využívají především ve velkých zařízeních, kde je jejich ekonomická náročnost rentabilní.

4.1.4 Mokré pračky

Mokré pračky využívají k čištění plynu prací kapalinu, obvykle vodu. Zachycování částic, obsažených v plynu, kapalinou probíhá během jejich vzájemného kontaktu. Znečištěná kapalina je poté z pračky odváděna. Mokré čištění vyžaduje, aby voda zůstala v kapalně fázi a neodpařovala se. Proto je potřeba surový plyn ochladit pod teplotu 100 °C, což pro většinu systémů znamená nežádoucí ztrátu citelného tepla [2]. Většina systémů, jejichž součástí je mokrá pračka, ji využívá primárně pro odstraňování dehtů.

4.2 Čištění alkálií

Minerální látky v biomase obsahují vysoké množství alkalických solí, a to zejména těch, které obsahují draslík. Při teplotách okolo 800 °C se mohou alkalické soli odpařovat a zůstávají přítomny v plynu jako páry, dokud nezkondenzují v důsledku ochlazení plynu přibližně pod 650 °C. Páry alkálií mohou kondenzovat za vzniku malých částic v plynu, na povrchu tuhých

částic nebo na chladnějších površích systému. Odstranění alkalických složek je důležité především v aplikacích s plynovými turbínami, protože se zde mohou ve spalovacích zónách při vysokých teplotách znovu odpařovat. Současné zplyňovací systémy nejčastěji alkálie odstraňují ochlazením horkého plynu pod teplotu 650 °C, aby se umožnila jejich kondenzace na pevných částicích a jejich následné odstranění pomocí některé z filtračních metod. V případě systému citlivého na usazování alkalických solí, musí zvolená filtrační metoda zohledňovat i skutečnost zkondenzování solí na velice malých částicích, a proto může být použití například cyklonu neúčinné. Navíc mohou na kovových bariérových filtrech způsobovat korozi. Proto mezi nejvhodnější metody odstraňování alkálií patří ochlazení plynu a jeho čištění pomocí elektrostatických filtrů, rukávových filtrů nebo mokrých praček. V případě požadavku na odstraňování alkálií bez předchozího chlazení plynu a ztráty citelného tepla, jsou horké plyny vedeny přes keramický filtr a poté do filtru s náplní aktivovaného bauxitu. [2]

4.3 Čištění sloučenin dusíku

Odstraňování zejména amoniaku z proudu surového plynu je v mnoha systémech nutné, a to především v případech, pokud je plyn určen k následnému spalování. Během spalování se totiž amoniak přeměňuje na sloučeniny NO_x , jejichž emise jsou ve většině oblastí omezeny zákonem a je kladen velký důraz na jejich eliminaci. Mezi hlavní metody odstranění amoniaku patří katalytické štěpení za přítomnosti katalyzátoru, reforming uhlovodíků nebo v případě aplikací, kde jsou přijatelné nízkoteplotní plyny se využívají mokré vypírky. Katalytické filtry s náplní dolomitu nebo katalyzátory na bázi niklu se používají při stejných teplotách, jaké se používají pro štěpení dehtu. K použití katalyzátorů na bázi železa dochází při poněkud vyšších teplotách, a to okolo 900 °C. Katalyzátory jsou vhodnou volbou, jelikož mají potenciál odstraňovat jak amoniak, tak dehet při zachování tepla produkovaného plynu. Pokud však aplikace nevyžaduje vysokou výstupní teplotu plynu, může být plyn nejprve ochlazen a následně z něj amoniak odstraněn mokrou vypírkou, jakožto dobře známou technologií. [2]

4.4 Čištění síry

Většina zdrojů biomasy má přirozeně nízký obsah síry a v surovém plynu je koncentrace sloučenin síry (především H_2S a COS) obvykle pod hranicí měřitelnosti. V aplikacích, kde se produkt zplyňování používá jako topný plyn, není její odstraňování nutné vůbec. Pokud však aplikace využívající plyn omezuje koncentraci síry určitou hraniční hodnotou, je nutné k jejímu dodržení síru odstraňovat. Vhodné sorbenty pro vysokoteplotní odstraňování sirných sloučenin jsou oxidy přechodových kovů a kovů alkalických zemin. Efektivnost tuhého sorbentu závisí nejen na jeho afinitě k plynným sirným sloučeninám, ale také na jeho textuře a odolnosti vůči změnám textury při vysokých teplotách. [19]

Síru je však vhodné odstraňovat i z důvodu potenciálního nebezpečí pro některé druhy katalyzátorů, a to i v případě jejího velmi malého množství. Například katalyzátory na bázi mědi, které se používají při produkci metanolu ze syntézního plynu, mohou být sírou deaktivovány. Také některé další katalyzátory pro redukci dehtů a palivové články jsou citlivé na obsah síry. V těchto případech je důležité dokonalé odstranění veškeré síry z plynu, které může být realizováno v dobře odzkoušených zařízeních mokré vypírky s aditivou, reakcí s vhodným sorbentem nebo adsorpcí na kovových katalyzátorech. [20]

5 Čištění dehtu

Každý plyn produkovaný při zplyňování biomasy obsahuje určité množství dehtu, které je větší než v případě uhlí nebo rašeliny a systém jako celek musí být navržen tak, aby jejich množství eliminoval. Čištění surového plynu od dehtu je důležité jednak z důvodu, že jeho přítomnost přispívá k provozním problémům (ucpávání filtrů, potrubí a armatur, koroze, aj.), ale také snižuje celkovou účinnost samotného zplyňování. Zvláště nutné je jeho odstranění v systémech, ve kterých je plyn před použitím ochlazován, protože by docházelo ke kondenzaci dehtu v potrubí a jiných zařízeních. Neméně důležitá je však jeho redukce i v případě, pokud musí být plyn před použitím stlačen nebo je využíván v některých mechanických zařízeních, jako jsou pístové motory. Nižší koncentraci dehtu lze částečně ovlivnit i vhodným výběrem a optimalizací návrhu zplyňovače. Proto je sladění výkonu a vlastností zplyňovače s aplikací pro konečné použití plynu zásadním krokem k předejití problémům s nadměrnou tvorbou a akumulací dehtu. [2, 25]

Problémy s dehtem nastávají, když dojde k ochlazení surového plynu a odpařené dehty tak kondenzují buď na chladných površích nebo vytváří malé kapičky aerosolů, které mohou být v průměru menší než 1 μm . Metody ke snižování obsahu dehtu v plynu lze rozdělit podle místa aplikace na primární a sekundární. **Primární** metody jsou opatření, aplikovaná přímo v generátoru plynu, zatímco **sekundární** metody jsou realizovány pomocí dodatečných zařízení, nacházejících se za generátorem plynu. K samotnému odstraňování dehtu se používají dva základní přístupy. V prvním případě se dehet katalyticky nebo termicky redukuje a rozkládá se na stálé plyny. Štěpení dehtu se může aplikovat jak přímo v generátoru plynu, tak v externím reaktoru za přítomnosti katalyzátoru. Druhý přístup vyžaduje, aby byl plyn ochlazen, dehet zkondenzoval a vytvořil malé kapičky, které jsou odstraněny pomocí dodatečných technologií podobným těm, jaké se používají k odstraňování tuhých částic. [20]

5.1 Primární opatření

Primární opatření probíhají přímo ve zplyňovacím reaktoru a jsou založeny na skutečnosti samovolného rozkladu dehtu vlivem vysokých teplot. Nejčastějšími produkty tepelného štěpení dehtu jsou CO , H_2 , případně lehčí uhlovodíky. Protože se však dehet vzniklý z biomasy termicky štěpí až při teplotách pohybující se ideálně od 1200 $^{\circ}\text{C}$, kdy takto vysoké teploty kladou velké nároky na používané materiály, je možné, pro snížení potřebných reakčních teplot do procesu štěpení přidávat katalyzátory [2]. Díky nim postačí ke štěpení dehtu teploty v rozmezí 750–900 $^{\circ}\text{C}$ [2]. Tyto metody mají potenciál zvyšovat celkovou účinnost přeměny energie a současně eliminují potřebu dalších dodatečných zařízení pro dodatečné čištění plynu od dehtu a problémy s jeho následnou likvidací [19].

5.1.1 Termický rozklad a parciální oxidace

Koncentrace dehtu je ve velké míře závislá na druhu vstupní suroviny a teplotě zplyňování, přičemž s narůstající teplotou jeho množství klesá. Samotnou teplotu lze ovlivnit například typem zplyňovacího reaktoru nebo jeho zplyňovacími podmínkami. Protože však dehty vzniklé z biomasy bývají tvořeny těžšími, stabilnějšími aromatickými látkami, které jsou tepelně odolnější než dehty vzniklé z uhlí nebo rašeliny, lze je úspěšně štěpit až při teplotách nad 1000 $^{\circ}\text{C}$. Dosažení takto vysokých teplot plynu v reaktoru se provádí přivedením dodatečného vzduchu nebo kyslíku, což umožní částečné spalování již vyrobeného plynu. Docílí se tak snížení množství dehtu, ale zároveň i poklesu výhřevnost plynu. Důvodem snížení

výhřevnosti je nárůst podílu dusíku v plynu, spálení části výhřevných složek plynu a s tím spojené zvýšení množství CO₂. [23, 25]

Částečně efektivního způsobu degradace dehtu můžeme také docílit v případě delšího setrvání na teplotě zplyňování nebo při přímém kontaktu s nezávisle otápeným povrchem, jehož efektivita je ovšem závislá na dobrém promíchání plynu a značném přísunu energie, čímž snižuje celkovou účinnost. [25]

5.1.2 Katalytický rozklad

Katalytické štěpení umožňuje snížit potřebnou teplotu a rozkládat dehet termochemickými reakcemi podporovanými katalyzátory na plynné hořlavé složky, a tak zachovat chemickou energii plynu. Právě přítomnost katalyzátorů, které mají schopnost měnit rychlost chemických reakcí, aniž by samy reagovaly, nám umožňují provést reakce za podstatně nižších teplot. Mezi další výhody oproti termickému štěpení bez katalyzátoru patří nižší spotřeba kyslíku a lepší přeměna uhlíku, díky které nevzniká takové množství sazí. [5, 26]

Během reakcí se katalyzátory nespotřebovávají, pouze se účastní tvorby reaktivních meziproductů, přes které probíhá reakce s menší aktivační energií, než jaká by byla nutná pro reakce bez katalyzátoru. Vzniklé meziproducty se dále rozpadají za vzniku produktů. I přesto, že se vhodný typ katalyzátoru volí v závislosti na konstrukci zplyňovače nebo typu přiváděné biomasy, tak lze hlavní kritéria, která jsou na ně kladena shrnout následovně [20, 26]:

- katalyzátor musí mít vysokou účinnost pro odstraňování dehtu,
- pokud je požadovaným produktem syntézní plyn, pak katalyzátor musí být schopen reformingu metanu,
- katalyzátor by měl produkovat vhodný poměr H₂:CO pro následné technologie,
- katalyzátor by měl být odolný proti deaktivaci, zanášení uhlíkem a spékání,
- katalyzátor by měl být snadno regenerovatelný,
- katalyzátor by měl být pevný a odolný proti otěru,
- katalyzátor by měl být levný.

Odstraňování dehtu pomocí katalyzátorů lze provádět dvěma odlišnými způsoby. První spočívá v jejich přidání přímo do zplyňovacího generátoru ve formě pevného materiálu, například přidáním dolomitu do fluidního lože. Druhým způsobem je předběžná impregnace biomasy solemi alkalických kovů. [23]

Ve fluidním loži probíhají reakce velmi intenzivně díky poměrně vysokým teplotám a turbulentnímu proudění, avšak dochází k otěru katalyzátoru a zvýšení obsahu prachových částic v plynu. Problematická je také otázka účinné granulometrie dávkovaného drceného katalyzátoru do fluidního lože, vzhledem k rozdílné specifické hmotnosti katalyzátoru a paliva. V případě pevného lože nebývá občas kontakt mezi katalyzátorem a dehtem dostatečný, a proto není jeho destrukce tak účinná. [19]

Katalyzátory se také používají v rámci sekundárních opatření až za zplyňovacím generátorem. Dosahují zde lepší účinnosti díky možnosti zajištění optimálních podmínek pro provoz použitého katalyzátoru, na druhou stranu umístění katalyzátoru přímo do hlavního zplyňovacího generátoru poskytuje výhodu, protože kromě snižování tvorby dehtu také zrychluje jiné zplyňovací reakce. [23]

V současnosti patří mezi nejvíce používané katalyzátory přírodní materiály (dolomit, olivín, vápenec nebo zeolit) a průmyslové kovové katalyzátory na bázi niklu, popřípadě molybdenu, mědi, platiny a dalších prvků. [20]

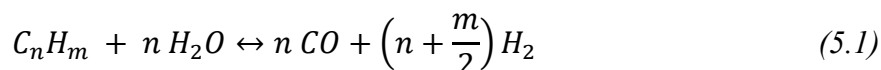
5.1.2.1 Katalytické reakce

Katalyzátory použité při zplyňování jsou zodpovědné nejenom za čištění produkovaného plynu, ale také za jeho složení. V přítomnosti katalyzátoru probíhá řada chemických reakcí, přičemž převážně se uplatňují endotermní reformingové reakce, během kterých jsou uhlovodíky na povrchu katalyzátoru reformovány buď parou nebo oxidem uhličitým. Katalyzátor však často podporuje i reakce probíhající v plynné fázi, jako jsou reakce vodního plynu nebo metanizační reakce, čímž způsobuje další změny ve složení plynu. Za určitých podmínek probíhají také reakce hydrogenace, hydrokrakování, katalytické krakování a polymerace. Podíl jednotlivých reakcí na celkovém procesu závisí na teplotě, povaze katalyzátoru, složení plynné směsi a obsahu a složení dehtu. [23, 26]

Nejčastějšími chemickými pochody jsou [20, 23, 26]:

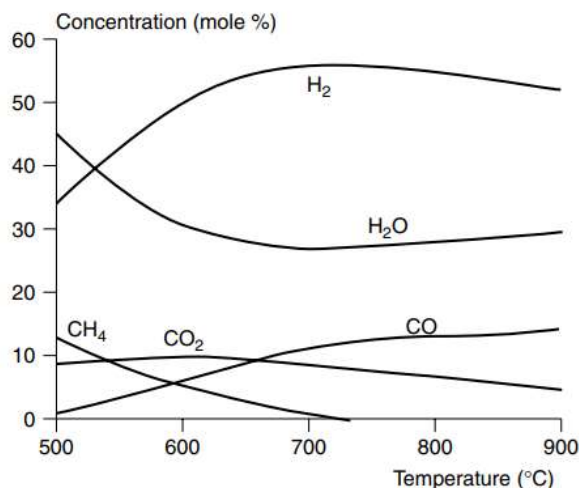
- **Parní reforming**

Reakce vodní páry s uhlovodíky za přítomnosti katalyzátoru, označovaná jako parní reforming, je považována za hlavní reakci při procesu snižování dehtu a výroby vodíku. Reformingová reakce je silně endotermická a pro uhlovodíky vyšší než metan nevratná. Rovnici pro obecný uhlovodík C_nH_m lze napsat jako:



Právě díky svému endotermnímu chování je při průběhu reakce upřednostňována vysoká teplota, což znamená, že do reakce je třeba dodávat teplo, které ji podporuje k výrobě vodíku a oxidu uhelnatého. Na katalyzátoru téměř vždy dochází současně také k reakci vodního plynu (rovnice 5.2). Kombinace těchto dvou reakcí znamená, že produktový plyn je směs látek skládající se z oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, vodíku a nezreagovaného metanu a vodní páry. I když k reakci vodního plynu dochází současně s parním reformingem, při vysokých teplotách potřebných pro výrobu vodíku, tak nikdy nedojde k veškerému přeměnění oxidu uhelnatého na oxid uhličitý, protože reakce je při těchto podmínkách méně aktivní. Stejná aktivita obou reakcí by znamenala, že nedojde k žádné produkci CO. Díky svým spíše exotermickým vlastnostem upřednostňuje reakce vodního plynu na rozdíl od předchozí reakce nižší teplotu při které se zvyšuje konverze CO na CO_2 . Ta je způsobena především tím, že termodynamika reakce vodního plynu je při nižší teplotě příznivější, jelikož s rostoucí teplotou klesá její aktivita. Požadované teploty je obvykle dosaženo ochlazením plynu. Proto je reakce vodního plynu v podmínkách pre-reformingového katalyzátoru za atmosférických podmínek převažující rovnovážnou reakcí, projevující se na konečném složení plynu. Skutečné složení výsledného produktu reaktoru řídí jednak teplota v reaktoru, provozní tlak, složení přiváděného plynu, ale také podíl páry přiváděné do reaktoru. Typicky se k dosažení vysoké přeměny uhlovodíků používá poměr páry k uhlíku 3:1. [33, 34, 35]

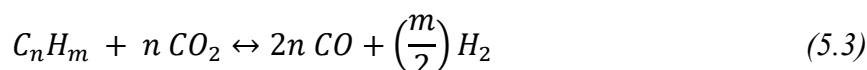




Obr. 5.1 Rovnovážná koncentrace reakčních plynů parního reformingu v závislosti na teplotě [35]

- **Suchý reforming**

Suchý reforming je reakcí uhlovodíků s oxidem uhličitým a je to reakce endotermnější než v případě parního reformingu. Pro dosažení podobné účinnosti jako při parním reformingu je nutné zajistit vyšší teplotu, jelikož průběh reakce pod teplotou 650 °C je minimální.



- **Katalytické krakování**

Katalytické krakování je proces, během kterého jsou štěpeny vysokomolekulární látky. Kromě štěpných reakcí dochází také k izomeraci a dehydrogenaci. Příkladem mohou být aluminosilikátové katalyzátory, které pracují při teplotách 450–530 °C a tlacích 0,07–0,3 MPa. Na těchto katalyzátorech se usazuje koks, proto se katalyzátory regenerují kontrolovaným vypálením.



- **Hydrokrakování**

Hydrokrakování je proces, během kterého dochází ke katalytickému štěpení v přítomnosti vodíku a k hydrogenaci produktů. Přičemž hydrogenace dvojných vazeb v aromatickém a heteroaromatickém kruhu vyžaduje přísnější podmínky. Proto se při vyšších teplotách a vyšším parciálním tlaku vodíku používá jako katalyzátor obvykle nikl.

- **Vznik uhlíku**

Jedná se o reakci probíhající při vysokých teplotách a bez nutnosti přítomnosti jiné chemické látky. Uhlovodíky se působením tepla rozštěpí na uhlík a vodík a za přítomnosti dostatečného množství kyslíku uhlík vyhoří a v redukční atmosféře vznikají saze. Ty dále způsobují problémy s usazováním na katalyzátorech a na pevných plochách filtračních zařízení.



5.1.2.2 Důležité vlastnosti katalyzátoru

Vhodnost aplikace daného druhu katalyzátoru je potřeba vždy uvažovat společně s používaným druhem reaktoru, jelikož o účinnosti katalyzátoru nerozhoduje pouze jeho

chemické složení, ale také jeho fyzikální vlastnosti a provozní podmínky. Katalyzátor, který má dobré výsledky v jednom typu reaktoru, nemusí tyto výsledky splňovat i v jiném zařízení [19]. Pro posouzení vhodnosti katalyzátoru jsou důležité především tyto vlastnosti [19, 20, 27, 28]:

- **Aktivita** – aktivita bývá často vyjadřována jako množství zreagované látky za jednotku času, vztažené na jednotkové množství použitého katalyzátoru – tedy jako rychlost reakce. Často je kvantifikována hodnotou rychlostních konstant kinetické rovnice použité k popisu daného systému. Je závislá na teplotě, tlaku, hydrodynamických podmínkách v reaktoru, na koncentraci výchozích látek a produktů katalýzy a na správném výběru katalyzátoru pro dane reakce. Katalytická aktivita katalyzátoru může být zvýšena působením jiných látek, které jsou označovány jako koaktivátory (mají-li vlastní aktivitu), aktivátory (nemají-li vlastní aktivitu) nebo promotory (je-li jejich vlastní aktivita jen malá). Existují však naopak také látky, snižující aktivitu katalyzátoru, mezi které patří inhibitory (zmenšují aktivitu katalyzátoru jen částečně) a jedy (aktivitu katalyzátoru úplně ruší, některé pouze dočasně a jiné trvale).
- **Selektivita** – selektivita je obvykle vyjadřována jako konverze výchozí látky na žádaný produkt, resp. produkty. Pro víceetapové reakce se může určovat i selektivita k tvorbě meziproduktů. Lze ji tedy vyjádřit jako poměrné zastoupení jednotlivých reakcí probíhajících na příslušném katalyzátoru. Obecně klesá s přibývajícím dobou styku katalyzátoru s reaktanty.
- **Tvar zrn** – vhodný tvar musí zajistit co možná největší aktivní povrch katalyzátoru a zároveň minimalizovat tlakové ztráty při proudění skrze katalytickou vrstvu.
- **Mechanická odolnost** – je především požadována u reakcí probíhajících ve fluidních reaktorech. Pokud je katalyzátor citlivý na otěr a jiné mechanické vlivy, musí být používán pouze v reaktorech s pevným ložem. Mechanické vlastnosti lze zlepšit nanesením katalyzátoru na nosič.
- **Životnost** – závisí nejen na vlastnostech samotného katalyzátoru, ale i na typu reaktoru. Záleží také, zda se jedná o životnost katalyzátoru mezi dvěma regeneracemi nebo o celkovou životnost.
- **Regenerovatelnost** – u všech typů katalyzátorů dochází postupem času ke ztrátě aktivity. Obvykle se nepodaří obnovit vlastnosti katalyzátoru na jeho původní hodnoty, ale regenerací lze výrazně prodloužit životnost katalyzátoru.
- **Teplotní pracovní oblast** – při návrhu reaktoru je nutné určit oblast, v níž se může pohybovat teplota reakční směsi, aniž by docházelo k ekonomickým ztrátám. Tato teplotní oblast je omezena vlastnostmi reaktoru a probíhajícími reakcemi.
- **Pracovní tlak** – použití jiného, než atmosférického tlaku má termodynamické a kinetické důvody. U některých reakcí leží pracovní teplotní oblast v oblasti teplot, při nichž je termodynamická rovnováha reakce za atmosférického tlaku velmi nepříznivá. Zvýšením tlaku se posune rovnovážné složení, zvýší se reakční rychlost a tím se posune dolní hranice pracovní teploty k nižším teplotám. Podobně je možné využít snížení tlaku u reakcí spojených se vzrůstem počtu molů.

5.1.2.3 Deaktivace katalyzátoru

Všechny typy katalyzátorů se během provozu postupně deaktivují, což způsobuje zhoršení jejich vlastností. Na rychlost a míru deaktivace mají vliv tyto faktory [29]:

- **Slinování, tavení** – během procesu nesmí být překročena určitá daná teplota, jinak by mohlo dojít k tzv. slinování eventuelně, při ještě vyšší teplotě, až k tavení. Slinování je rekrytalizace na větší krystaly nebo spékání krystalů – u porézních materiálů tím dochází k likvidaci pórů. Výsledkem je drastické snížení specifického povrchu a v podstatě k zastavení katalýzy.
- **Zanášení katalyzátoru** – jedná se především o reakce za účasti uhlovodíků, kdy za vyšších teplot se usazují na povrchu těžké uhlíkové depozity, tzv. úsady, které deaktivují katalyzátor. Tyto depozity lze někdy odstranit mírným zvýšením reakční teploty. Obvykle se katalyzátor regeneruje spálením těchto nánosů v proudu směsi kyslíku s inertem.
- **Otrávení katalyzátoru** – v případě otrávení katalyzátoru se jedná o adsorpci nežádoucích látek na aktivní centra katalyzátoru, a tím likvidaci jeho aktivity. Jedná se především o sloučeniny těchto prvků: S, As, Se, Te, Pb nebo Sb.
- **Chemické efekty** – stopy nečistot v reakční směsi mohou oxidovat nebo redukovat katalyzátor.

5.1.2.4 Kovové katalyzátory

Kovové katalyzátory se běžně využívají v petrochemickém průmyslu pro reforming nafty a zemního plynu na syntetický plyn, k odstraňování CO_2 nebo k získávání vodíku pro palivové články. Nejběžnější kovové katalyzátory jsou na bázi niklu. Používáním niklových katalyzátorů roste v plynu obsah H_2 a CO , naopak klesá obsah metanu a vyšších uhlovodíků. Před jeho vlastním použitím je však nutné katalyzátor aktivovat. Aktivace se provádí různými agenty (vodík, amoniak, metanol nebo uhlovodíky přidané do vodní páry). Komerční niklové katalyzátory se vyskytují v různých tvarech, jako válečky, tyčinky, děrované tvary, přičemž válečky nejsou příliš mechanicky pevné a používají se zejména v reaktorech s pevným ložem. Mezi hlavní výhody kovových katalyzátorů patří možnost jejich provozování i za nižších teplot, použití větších prostorových rychlostí umožňující konstrukci kompaktnějšího reaktoru a několikanásobně větší aktivita v porovnání například s dolomitem, což umožňuje používání menšího množství katalyzátoru. Nevýhodou je však jejich vyšší pořizovací cena než v případě přírodních materiálů a jejich poměrně snadná náchylnost k deaktivaci. [19, 30]

- **Složení katalyzátoru**

Pro průmyslové účely se využívají vícesložkové katalyzátory, takzvané nosičové. Aktivní složka se nanáší na pórovitou podložku (nosič), obvykle inertního materiálu. V některých případech nosič reaguje s katalyticky aktivní účinnou látkou a zvyšuje tak její aktivitu. Vlastnosti katalyzátorů se mohou upravovat pomocí aktivátorů a promotorů. Tyto látky mohou ovlivňovat celou škálu vlastností katalyzátorů jako je aktivita, selektivita nebo tepelná stabilita. Aktivátor zvyšuje aktivitu katalyzátoru, zatímco promotor je látka, která může být pro danou reakci katalyticky neúčinná, ale silně zvyšuje aktivitu vlastního katalyzátoru. [30]

- **Reformingové a pre-reformingové katalyzátory**

Jako katalyzátory parního reformingu se používají kovy osmé skupiny periodické soustavy prvků. Nejběžnější je nikl nanesený na různých nosičích (Al_2O_3 , SiO_2 , zeolit,

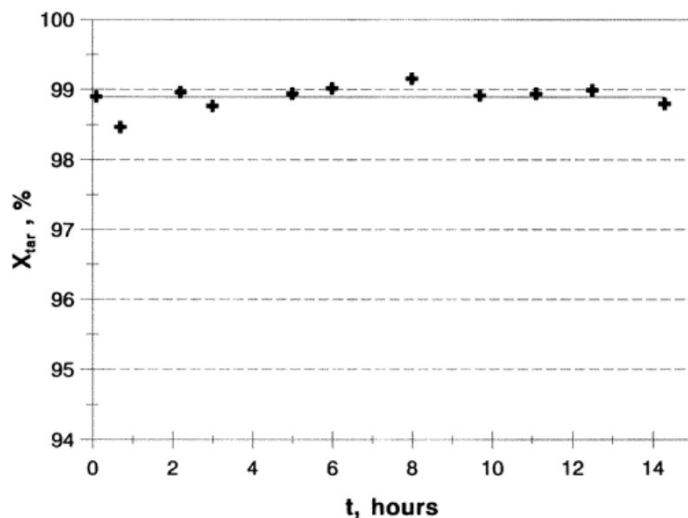
žárovzdorné materiály a kalcinované železité rudy), pracující při teplotách 750–900 °C. Dalšími přísadami mohou být různé oxidy kovů (CuO , MoO_3 , WO_3) a promotory, které slouží ke zvýšení adsorpce vodní páry (CaO , MgO , K_2O). [23]

Pre-reformingové katalyzátory se využívají v procesech adiabatického parního reformingu uhlovodíkových frakcí. Jednotka bývá umístěna před klasickým reformingovým reaktorem. Tyto katalyzátory pracují za adiabatických podmínek při teplotách v rozmezí 300–500 °C. Produkovaný plyn obsahuje jen plyny C_1 (CO , CO_2 , CH_4). Na těchto katalyzátorech je patrná jen pozvolná deaktivace zauhlíkováním oproti deaktivaci reformingových katalyzátorů. To je důsledek jiného sledu reakcí na povrchu katalyzátor z důvodu nízké pracovní teploty. [20]

5.1.2.5 Přírodní katalyzátory

Přírodní katalyzátory se v mnohém odlišují od katalyzátorů kovových. Nedosahují tak vysoké aktivity rozkladu dehtů a k jejich správné funkci je potřeba vysoká pracovní teplota, a to až kolem 800–900 °C. K zaručení průběhu reakce v celém průřezu je nutné vytvořit rovnoměrné teplotní pole. Toho lze docílit buď ohříváním katalyzátoru interně spalováním části plynu nebo externě přívodem tepla z jiného zdroje. V obou případech probíhá ohřev na úkor účinnosti celého procesu. Přírodní katalyzátory však mají i několik výhod, jako je nižší cena, snadná dostupnost, vyšší odolnost vůči deaktivaci, kdy jediným rizikem je usazování sloučenin uhlíku na katalyzátoru. Dále pak poměrně snadná regenerace při zakoksování, dobrá mechanická odolnost, a především jsou schopny odstraňovat kromě dehtu také sloučeniny síry a chlóru, které mohou být pro kovové katalyzátory destruktivní. [19, 23]

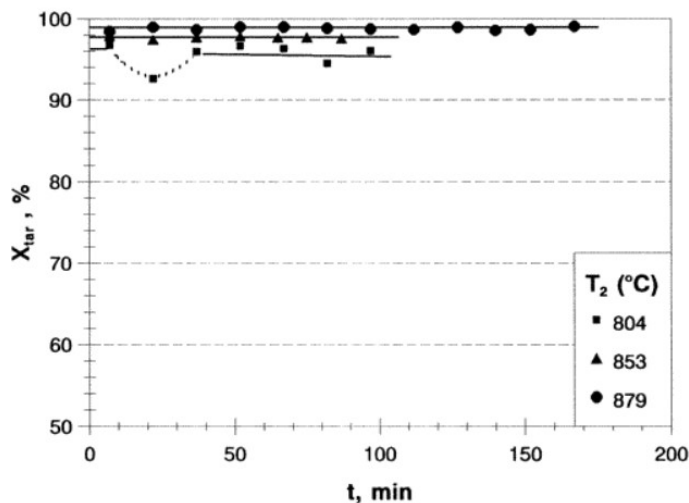
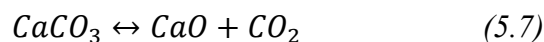
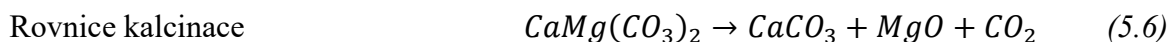
Nejčastěji se používají katalyzátory na bázi dolomitu. Alternativou dolomitu může být olivín, vyznačující se svou lepší mechanickou odolností, a tudíž možností jeho přímé aplikace ve fluidních generátorech. Bohužel, olivín není tak rozšířený minerál jako dolomit, a proto není tak snadno dostupný. Existují však i další přírodní materiály, které mohou být katalyzátory (vápenec, zeolit, magnezit), nicméně ty nedosahují takové aktivity jako dolomit. V případě dolomitu se jedná o směsný uhličitan hořečnatý–vápenatý ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), který obsahuje i různé příměsi, jako jsou oxidy železa, silikáty a jiné. Po kalcinaci přecházejí uhličitanu na oxidy (MgO , CaO), vykazující vlastní katalytickou aktivitu. Ta je podstatně vyšší než v případě nekalcinovaného dolomitu. [19, 23]



Obr. 5.2 Účinnost odstranění dehtu s použitím kalcinovaného dolomitu při dlouhodobém experimentu ($T_{lože} = 879$ °C) [32]

• Kalcinace dolomitu

Aktivita kalcinovaného dolomitu závisí na typu původního materiálu, velikosti vzniklých útvarů a porozitě, které jsou závislé na podmínkách procesu kalcinace. Vzhledem k vysokým pracovním teplotám (800–900 °C) se kalcinace původního materiálu provádí přímo v reaktoru. Kalcinační teplota je funkcí obsahu CO₂ v plynu a při koncentracích vyšších, než rovnovážná hodnota může probíhat karbonatace a ztráta aktivity katalyzátoru. To je jeden z důvodů, proč při teplotách pod 650 °C je konverze dehtu v plynu obsahujícím CO₂ nepatrná. Kalcinace dolomitu v přítomnosti CO₂ probíhá následujícím mechanismem. Na počátku nastává oddělený rozklad MgCO₃ a CaCO₃. Méně stabilní MgCO₃ se při teplotách nad 400 °C rozkládá a vzniká částečně kalcinovaný dolomit (rovnice 5.6). Tento proces má značný vliv na strukturu materiálu a aktivitu kalcinovaného dolomitu. Objem molekuly MgCO₃ je více než dvakrát větší než molekuly MgO a první stupeň kalcinace způsobuje tvorbu porézní struktury. Až při teplotách vyšších než 800 °C dochází k rozkladu stabilnějšího CaCO₃ na CaO (rovnice 5.7). Struktura kalcinovaného dolomitu se skládá z relativně velkých krystalů MgO, na kterých jsou umístěny malé krystaly CaO. Výsledná struktura má tak větší plochu povrchu, jenž je odpovědný za vysokou aktivitu kalcinovaného dolomitu jak pro odstraňování dehtu, tak pro jiné doprovodné reakce. [23]



Obr. 5.3 Účinnost odstranění dehtu s použitím kalcinovaného dolomitu při různých teplotách T₂ [32]

5.2 Sekundární opatření

U nových zplyňovacích zařízení je snaha využívat k eliminaci dehtu primárně katalyzátory umístěné přímo v reaktoru, a to především díky možnosti snížení ztrát citelným teplem plynu, ke kterému dochází v případě sekundárních opatření. Ta navíc vyžadují přidavná zařízení, v nichž odstraňování probíhá, s čímž souvisejí i další investiční a provozní náklady. Mezi nejčastěji využívaná sekundární opatření patří použití katalyzátorů, adsorpčních materiálů a metod, založených na ochlazení produkovaného plynu, pro umožnění kondenzace

dehtu na kapičky aerosolu a jejich následné odstranění pomocí technologií, podobným těm, které jsou využívány pro odstraňování tuhých částic. Mezi tyto technologie patří zejména mokré vypírky. Z důvodu předcházení ucpání a znečištění dalších zařízení pro úpravu plynu je snahou odstraňovat tuhé částice a dehty odděleně, jelikož v případě současného odstraňování by hrozilo zkondenzování lepkavého dehtu na povrchu tuhých částic. [5, 20]

5.2.1 Mokrý vypírka a další zařízení

Historicky nejrozšířenější a nejpoužívanější metodou čištění plynu od dehtu je **mokrý vypírka**. U většiny praček probíhá vypírání plynu zachycováním kapiček dehtu prostřednictvím jejich srážek s prací tekutinou, nejčastěji vodou. Pro vytvoření zkondenzovaných kapiček dehtu je však nutné předchozí ochlazení plynu z teploty filtrace pevných částic. Obecně lze postup odlučování dehtu v pračce popsat dvěma základními kroky. První krok zahrnuje další ochlazení teplého plynu při kontaktu s chladnou prací kapalinou nebo s povrchem pračky a zajištění tak podkročení teploty rosného bodu, tvorby jemných kapiček dehtu a vzniku aerosolu. V druhém kroku se zkondenzované kapičky mohou shlukovat ve větší celky, které jsou následně zachytávány výplní pračky nebo dochází k jejich srážení s rozstříkovanou prací kapalinou. Jelikož vodní pračky nedosahují účinnosti 100 % bývají často doplňovány mokkými elektrostatickými odlučovači, které odstraní poslední zbytky aerosolu a prachových částic z plynu. Nevýhodou vodních praček je jednak ztráta významné části tepelné energie, která přechází do prací kapaliny a snižuje tak celkovou účinnost zařízení, ale také vznik odpadní vody znečištěné toxickými organickými látkami, které znemožňují biologické metody čištění odpadní vody, což zvyšuje finanční i energetickou náročnost zařízení. [2, 5, 19, 20]

Mimo principu kondenzace dehtu a fyzikálního vypírání lze v mokřích pračkách využít i jiných fyzikálních jevů jako je rozpustnost, difuze a absorpce. A právě **absorpce** v organických rozpouštědlech by mohla být řešením pro problémy s účinností vodních praček při odstraňování jemných aerosolů a s komplikovanou likvidací znečištěné vody. Oproti používání vody má vypírání pracím olejem, obvykle bionaftou (metyléster řepkového oleje), několik výhod. Složky dehtu a prací kapaliny jsou vzájemně dobře rozpustné, a proto nejsou kapičky aerosolu stabilní. Na rozdíl od vypírání vodou lze dosáhnout podstatně nižšího rosného bodu dehtu i při provozu za vyšších teplot (40–50 °C), při kterých nedochází ke kondenzaci vodní páry a vzniku problematických vodních roztoků. Další výhodou je skutečnost, že nevzniká odpadní voda a znečištěný prací olej je možné spalovat nebo regenerovat. [23]

Tab. 5.1 Hodnoty účinnosti různých vypíracích postupů odstraňování dehtu z plynu [2]

Typ zařízení mokré vypírky	Účinnost odstranění dehtu
Sprchová pračka	11–25 % těžké dehty
	40–60 % PAH
	0–60 % fenoly
	29 % těžké dehty
Venturiho pračka	50–90 %
Venturiho a sprchová pračka	83–99 %
Venturiho pračka s odlučovačem kapek	93–99 %
Vírová pračka	66–78 %

Mokré elektrostatické odlučovače pro odstraňování dehtu jsou založeny na stejných principech jako při odstraňování tuhých částic. Odlučovače jsou jak pro dehty, tak pro tuhé

částice velmi účinné, jelikož dokážou odstranit až 99 % částic o průměru menším než 1 μm . Sběrné elektrody jsou průběžně oplachovány, aby se odstranil dehtový materiál. Nevýhodou těchto zařízení jsou vysoké kapitálové a provozní náklady. [2]

Bariérové filtry patří mezi méně vhodné technologie pro čištění dehtu z plynu. Dehet je po zkondenzování v kapalně formě a z povrchu filtru, na kterém se při nárazu zachytí, se odstraňuje komplikovaněji než suché tuhé částice. Problém s jeho odstraňováním se navíc ještě zvyšuje v případě, když jsou v plynu přítomny i tuhé částice a společně vytvoří lepkavý filtrační koláč, což může vést k ucpání filtru. Proto jsou zejména textilní rukávové filtry a svíčkové filtry z keramiky nebo kovu nevhodné v systémech zplyňování biomasy. Adekvátní filtrace se může docílit náplňovými filtry s filtračním ložem obsahující piliny, dřevěné štěpky, korek nebo piliny. Maximální teplota je limitována pouze vlastnostmi materiálu v loži. Na druhou stranu u toho typu filtru vzniká velké množství odpadu a vlivem tvorby filtračního koláče roste tlaková ztráta. [2]

Posledním mechanickým zařízením, které se může pro odlučování dehtu využívat je **cyklonový filtr**. Toto zařízení funguje na stejném principu, založeném na odstředivé síle, jako při odstraňování tuhých částic. Jelikož cyklony jsou vhodné právě především pro předčištění plynu a odlučují částice o průměru větším než 5 μm , tak nejsou pro odstraňování aerosolů dehtu, které obsahují z velké části kapičky menší než 1 μm , velice účinné. V případě, že je v proudu plynu kombinace tuhých částic a lepkavého dehtu, dochází k jejich usazování na povrchu cyklonu, které je za normálního provozu obtížné ze stěn odstranit. Z těchto důvodů nejsou cyklony příliš praktickými prostředky pro odstraňování dehtu ze surového plynu. [2]

5.2.2 Adsorpce na aktivním uhlí

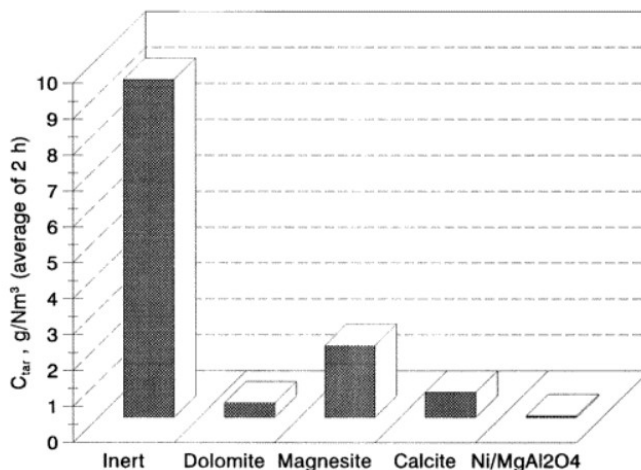
Adsorpce organických látek z plynu na aktivním uhlí je velmi účinnou metodou odstraňování dehtu z plynu, a to díky své pórovité struktuře a velkému vnitřnímu povrchu (400–1500 m^2/g). Kromě aktivního uhlí se mohou použít i podobné uhlíkaté materiály s velkým aktivním povrchem, jako dřevěné uhlí nebo nespálený zbytek ze zplyňovacího procesu. Při výrobě aktivního uhlí se suroviny jako uhlí, skořápky kokosových ořechů a dřevo zpracovávají při teplotách 200–300 $^{\circ}\text{C}$, aby se odstranila zbývající vlhkost a přirozeně těkavé složky. Následně proběhne při teplotách 900–1000 $^{\circ}\text{C}$ aktivace za přísně kontrolovaného přídavku vodní páry jako oxidačního média. Takto vyrobený produkt je účinný adsorbent s množstvím rozdílně velkých porů až do molekulárních rozměrů. [24]

Na začátku probíhá adsorpce velmi rychle a zpomaluje se, když se tenze par zkondenzované složky v aktivním uhlí blíží parciálnímu tlaku složky v plynu. Adsorpce uhlovodíků s vyšším bodem varu probíhá snadněji, výševroucí složky jsou dokonce schopny vytlačit lehčí adsorbované složky z aktivního uhlí. Některé složky plynu, jako H_2S nebo NH_3 jsou schopny vzájemně reagovat na povrchu aktivního uhlí, a tím blokovat jemné póry v uhlí a zhoršovat tak jeho adsorpční vlastnosti. V takovém případě je však nezbytná regenerace aktivního uhlí dosti obtížná a celý proces čištění se prodražuje použitím nového adsorbentu. [23]

5.2.3 Katalyzátory

Katalyzátory se v rámci sekundárních opatření nacházejí v externím reaktoru, nejčastěji s pevným ložem umístěným za zplyňovacím generátorem. Výhodou odděleného reaktoru je možnost zajištění optimálních podmínek pro provoz katalyzátoru, jako je lepší řízení teploty a prodloužení reakční doby. Před vstupem plynu do reaktoru je však potřeba ho zbavit tuhých částic. Odstraňování nežádoucích látek z plynu je založeno na různých chemických reakcích, které

probíhají v přítomnosti katalyzátoru. Nejvíce se uplatňují reakce endotermního parního a suchého reformingu. Na odstraňování dehtu se za určitých podmínek podílí také reakce hydrogenace, hydrokrakování, katalytické pyrolýzy a polymerace. Podíl jednotlivých reakcí na celkovém procesu závisí na teplotě, povaze katalyzátoru, složení plynné směsi a obsahu a složení dehtu. [23]



Obr. 5.4 Obsah dehtu v plynu při použití různých katalyzátorů v sekundárním loži [32]

6 Popis experimentální části

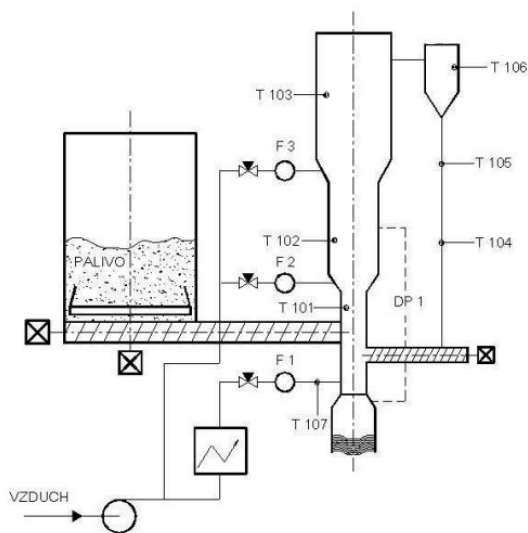
Experimentální část diplomové práce proběhla na zplyňovacím zařízení Biofluid 2. K získání potřebných hodnot bylo potřeba najetí a přivedení zařízení do ustáleného stavu, sestavení měřicí tratě s laboratorním filtrem, zrealizování odběrů plynů a dehtů.

6.1 Zplyňovací zařízení

Hlavním prvkem zplyňovacího zařízení je atmosférický zplyňovací generátor se stacionární fluidní vrstvou Biofluid 2, který se nachází v těžkých laboratořích Energetického ústavu na VUT. Generátor může být provozován jak ve spalovacím, tak ve zplyňovacím režimu a původně byl koncipován s cirkulující fluidní vrstvou, kvůli minimalizaci ztrát nedopalem. Zařízení slouží k výzkumným aktivitám zaměřeným na zplyňovací média, fluidní zplyňování různých druhů paliv, ale také pro výzkum v oblasti čištění produkovaného plynu. Samotný generátor o projektovaném výkonu 100 kW_t je osazen dalšími důležitými komponentami, jako je zásobník paliva, podavač paliva, bariérový katalytický filtr, cyklon a nechlazená spalovací komora. Fotografie a schéma zplyňovače jsou zobrazeny na Obr. 6.1 a Obr. 6.2.



Obr. 6.1 Zplyňovací zařízení [36]



Obr. 6.2 Schéma zařízení [36]

Najetí a provoz zařízení během experimentu

Reaktor se nacházel ve studeném stavu. V počáteční fázi najíždění byly pro jeho rychlejší vyhřátí uvedeny do provozu plynové hořáky, nacházející se v oblasti roštu a byl tak provozován pouze ve spalovacím režimu. Po jeho vyhřátí na teplotu pohybující se přibližně okolo $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ byly hořáky odpojeny a s přívodem paliva, vzduchu a páry se přešlo do zplyňovacího režimu. Vzduch byl do reaktoru vháněn pomocí dmyhadla. Pára o nastavené teplotě a proměnném průtoku byla generována v parogenerátoru, jenž lze vidět na Obr. 6.4. Jako palivo byla použita dřevní štěpka, konkrétně smrková dřevní štěpka Obr. 6.3, která byla pomocí šnekového dopravníku přiváděna ze zásobníku paliva do reaktoru. V okamžiku, kdy se dosáhlo na výstupu z cyklonu (T107, viz Obr. 6.5) minimální teploty $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, byl zavřen přívod vzduchu a nahrazen přívodem konstantního množství kyslíku, které činilo $4,8 \text{ m}^3/\text{hod}$. Vhodným poměrem páry, paliva a kyslíku došlo k ustálení teploty v reaktoru přibližně na teplotě $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Průběh teplot v generátoru byl během celého experimentu zaznamenáván. Produkovaný plyn byl následně z generátoru unášen do cyklonu, ve kterém došlo k separaci tuhých částí a polokoksu. Takto předčištěný plyn od nejhrubších frakcí byl veden potrubím s odběry až do hořáku v připojené

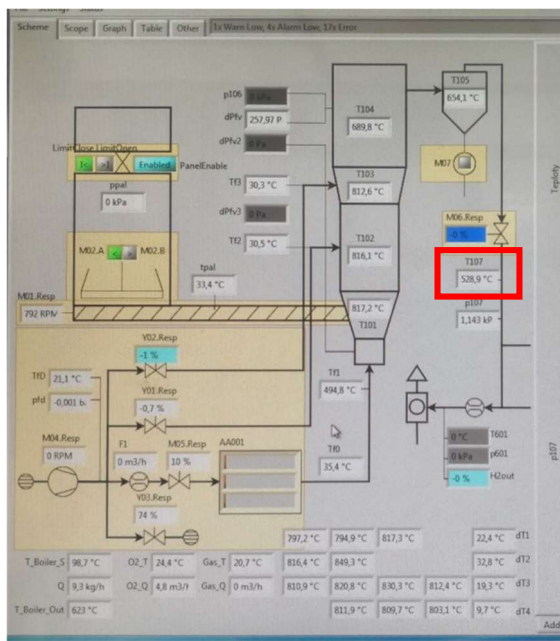
nechlazené spalovací komoře. Produkovaný plyn byl následně z generátoru unášen do cyklonu, ve kterém došlo k separaci tuhých částí a polokoksu. Po odstavení a vychladnutí zařízení bylo nutné z něj vybrat nezplyněný obsah fluidní vrstvy obr. 6.7 a vyčistit nádobu, v níž byly zachyceny tuhé znečišťující látky, které se odloučily v cyklonu obr. 6.8.



Obr. 6.3 Smrková štěpka



Obr. 6.4 Vytváječ páry



Obr. 6.5 Schéma s aktuálními hodnotami ve zplyňovacím zařízení



Obr. 6.6 Zásobník paliva



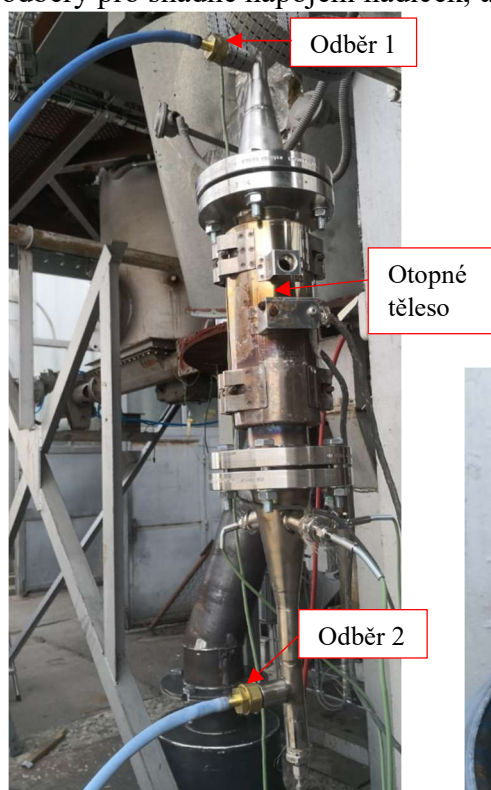
Obr. 6.7 Obsah fluidní vrstvy



Obr. 6.8 Odloučené TZL cyklonem

6.2 Laboratorní filtr

V původní trati je k hlavnímu generátoru nainstalován bariérový katalytický filtr velkých rozměrů. Takto velké filtrační zařízení nebylo pro náš experiment potřebné, a proto byl vyroben menší laboratorní filtr (obr. 6.9) z vysokoteplotní nerezové oceli, který byl osazen termočlánky typu K sloužícími pro kontrolu teploty uvnitř filtračního lože. Malé filtrační zařízení bylo připojeno k potrubí, vedoucí generovaný předčištěný plyn z cyklonu. Kvůli nastavení a udržování požadovaných teplotních režimů uvnitř filtru, k němu bylo dále připojeno elektrické otopné těleso napojené na regulátor teploty JUMO dTRON 308, na jehož displeji bylo možné sledovat skutečné a žádané teploty, obr. 6.10. Aby bylo možné odebírat plyn s odlišnými vlastnostmi před a za filtračním ložem, byly na jeho vstupu a výstupu vyvedeny odběry pro snadné napojení hadiček, umožňující odběr plynu.



Obr. 6.9 Laboratorní filtr



Obr. 6.10 Regulátor teploty

Filtrační materiál

Jako filtrační materiál byl zvolen katalyzátor – kalcinovaný dolomit, který lze vidět na obr 6.11. Přesně odvážené množství dolomitu bylo nasypáno do filtračního lože. Katalyzátor zde sloužil primárně pro odstraňování dehtu, ale také díky své velmi pórovité struktuře zachytával velké množství popele a jiných tuhých částí. Fotografie zaneseného dolomitu po vysypání z laboratorního filtru po proběhnutém experimentu je na obr. 6.12.



Obr. 6.11 Kalcinovaný dolomit



Obr. 6.12 Kalcinovaný dolomit po experimentu

6.3 Odběr plynu

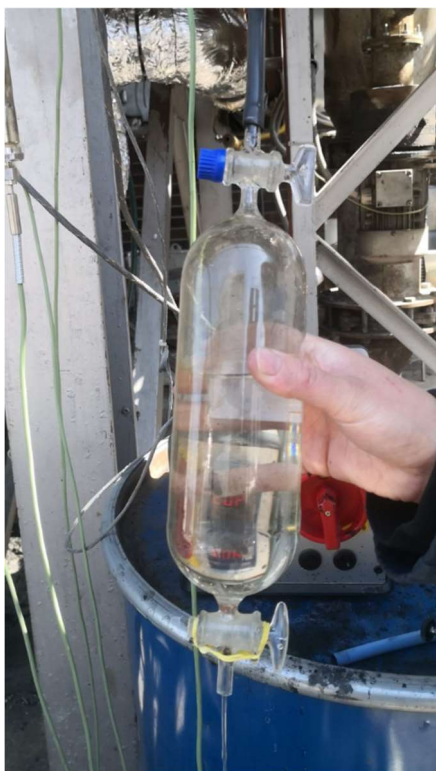
Vzorky plynů se odebíraly do skleněných vzorkovnic označovaných jako myši. Ve stejný čas se vždy současně odebíraly dva vzorky. První vzorkovnice byla naplněna nevyčištěným plynem, odebraným před vstupem plynu do filtru a druhý odběr byl uskutečněn až na výstupu z filtru, to jest po projití plynu skrz filtrační lože.

Postup odběru

Před samotným odběrem plynu byla vzorkovnice naplněna vodou a odvzdušněna. Tímto způsobem bylo potřeba připravit všechny myši, do kterých měl být plyn odebírán. Fotografie připravených vzorkovnic je na obr. 6.13. V okamžiku odběru plynu, byla vzorkovnice připojena horním ventilkem pomocí teflonové hadičky k danému odběru. Odběry se nacházely na vstupu a výstupu laboratorního filtru. Následovalo uvolnění horního ventilků a vzápětí ventilků na spodní straně. Otevření obou ventilků vyvolalo vytékání kapaliny ze vzorkovnice a plnění prostoru myši odebíraným plynem viz Obr 6.14, 6.15. Po naplnění celého objemu vzorkovnice byly oba ventilků pečlivě uzavřeny, aby se tak zabránilo úniku plynu a označeny příslušným číslem a časem odběru (obr. 6.16). Takto odebrané a označené vzorky byly poslány na vyhodnocení na plynovou chromatografii.



Obr. 6.13 Vzorkovnice naplněné vodou



Obr. 6.14 Odběr vzorku plynu



Obr. 6.15 Odběr vzorku plynu



Obr. 6.16 Odebrané vzorky plynu

Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je separační metoda pro analýzu těkavých látek, umožňující stanovení složení plynu. Metoda je založena na rozdělávání složek mezi dvě fáze, fází pohyblivou (mobilní) a nepohyblivou (stacionární). V plynové chromatografii je mobilní fází plyn, tzv. nosný plyn. Stacionární fáze je umístěna v chromatografické koloně. Separace látek probíhá následovně. Kolonou se stacionární fází prochází nosný plyn. Vzorek se vnese do vyhřívaného bloku, tzv. nástřikové komory neboli injektoru, kde se odpaří a ve formě par je unášen nosným plynem do kolony. Jednotlivé složky ze vzorku plynu se sorbují na začátku kolony ve stacionární fázi a následně desorbují přicházejícím čerstvým nosným plynem. Nosný plyn unáší složky vzorku postupně ke konci kolony a dělicí proces se neustále opakuje. Každá složka vzorku se pohybuje kolonou svou vlastní rychlostí. Látky vycházející z kolony mají

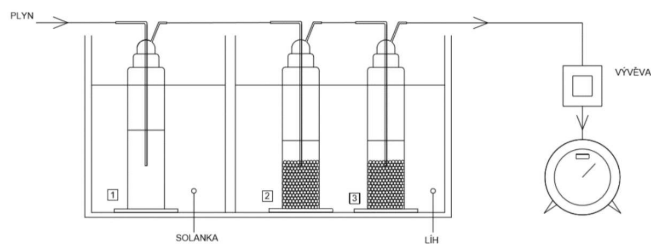
určité pořadí podle rostoucích hodnot distribučních konstant. Z kolony vstupují látky do detektoru, který indikuje okamžitou koncentraci separovaných látek v nosném plynu. Výsledný grafický záznam závislosti signálu detektoru na čase se nazývá chromatogram. Dojde-li na chromatografické koloně k separaci všech n -složek analyzovaného vzorku, obsahuje chromatogram n -elučních křivek (píků) těchto složek. Podle polohy píku lze vyslovit předpoklad o identitě látky. Plocha píku je úměrná množství látky ve vzorku. V chromatogramu je na ose y zaznamenána odezva detektoru a na ose x čas. Z teorie chromatografické separace vyplývá, že chromatografický pík má tvar Gaussovy distribuce. [37]

6.4 Odběr dehtu

Pro určení obsahu dehtů v plynu neexistuje žádná všeobecně platná norma. Na základě toho byl však pro odběry a analýzu vzorků dehtu stanoven jednotný postup, který je popsán v dokumentu označovaném jako Tar Protocol. Podle tohoto dokumentu je trať navržena tak, aby byla schopna jímat co možná největší množství procházejícího dehtu. Pro odběry je nutné připravit několik sad po sedmi kusech čistých probublávaček. Jelikož Tar Protocol neumožňuje opětovné použití probublávaček po vypláchnutí pouze acetonem, může jejich kompletní vyčištění zabrat i několik hodin. Vzhledem k omezenému materiálovému vybavení pracoviště byla trať pro odběr vzorků dehtu modifikována podle vzoru, který využívají pracovníci na VŠCHT Praha. Díky této modifikaci je metoda odběru méně časově a materiálově náročná. [19]

Postup odběru

Pro sestavení modifikované trati k odběru dehtu bylo potřeba připravení tří probublávaček k jednomu odběru, tzn. šest probublávaček při odběru před a za laboratorním filtrem. Příprava trati probíhala následovně. Do kádinky bylo odlito 100 ml isopropanolu, který byl rovnoměrně rozdělen do tří promývaček. První promývačka zůstala naplněna pouze isopropanolem na rozdíl od zbylých dvou, do kterých byly přidány skleněné kuličky o průměru 4 mm. Kuličky sloužily ke zvětšení povrchu styku kapaliny a plynu. Takto připravené bublačky byly mezi sebou spojeny pomocí hadiček z PVC a silikonovým těsněním (obr. 6.18). Následně byla sestava bublaček přesunuta do vymražovačky (obr. 6.19), přičemž první promývačka byla ponořena do lázně ze solanky o teplotě cca $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zbylé dvě promývačky se chladily v lihové lázni, která byla podchlazena na teplotu cca $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$. K první bublačce byla připojena teflonová hadička vedoucí z odběru plynu před filtrem, která se utěsnila silikonovým těsněním. K třetí bublačce byla připojena hadička spojená s vývěvou a plynovým průtokoměrem. Vždy následovalo sestavení totožné trati, které však bylo připojeno pomocí teflonové hadičky k odběru plynu za výstupem z filtru. Během odběrů dehtu bylo hlídáno množství protečeného plynu skrz bublačky, přičemž pro nevyčištěný plyn bylo hlídáno množství 50 dm^3 a vyčištěného plynu proteklo skrz bublačky 100 dm^3 . Po odebrání požadovaného množství byl isopropanol s jímaným dehtem slit ze všech tří probublávaček do vzorkovnice, uložen do chladničky a následně odeslán k analýze.



Obr. 6.17 Modifikovaná odběrová trať [38]



Obr. 6.18 Sestavená trať probublávaček



Obr. 6.19 Probublávačky ve vymrazovačce



Obr. 6.20 Odebraný dehet v bublačkách



Obr. 6.21 Plynové průtokoměry

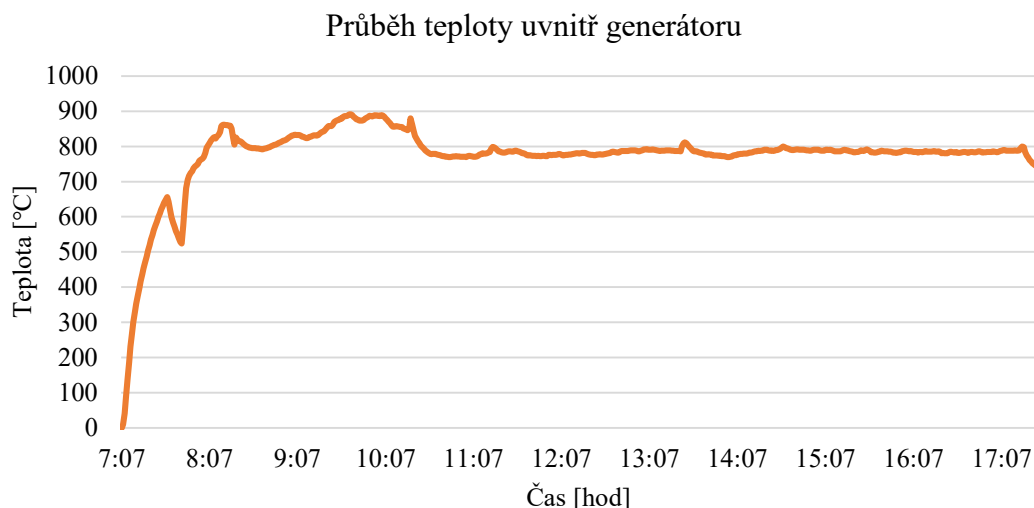
7 Měření

Cíle měření

Experimentální měření proběhlo dne 27.4.2021 v těžkých laboratořích energetického ústavu FSI, VUT v Brně. Cílem měření bylo provést odběry vzorků plynu a dehtu v závislosti na měnících se parametrech množství páry a teploty uvnitř laboratorního filtru a stanovit vliv změny těchto parametrů na jejich složení. U odebraných vzorků dehtu se sledovalo jednak jejich celkové složení, ale také zastoupení jednotlivých sloučenin dehtu dle klasifikace ECN. V případě vzorků plynu byla hlavní zjišťovanou veličinou změna prvkového složení plynu po průchodu katalyzátorem ve zkušebním filtru, jenž byl ohříván na různé teploty. Právě díky znalosti prvkového složení jednotlivých vzorků plynu bylo následně možné určit jejich spalná tepla.

Průběh měření

Před najetím zplyňovacího reaktoru bylo potřeba vyčistit generátor od obsahu fluidní vrstvy z předchozích měření, a také vyčistit zásobník od tuhých znečišťujících látek, které byly odloučeny pomocí cyklonu. Dále následovalo naplnění zásobníku paliva smrkovou štěpkou, jenž byla následně pomocí šnekového dopravníku dávkována do reaktoru. Samotné najetí reaktoru nastalo již v 7.07 hodin, a to především kvůli dlouhé době najíždění do ustáleného stavu zplyňování. Pro dosažení požadovaných teplot byl generátor nejprve provozován ve spalovacím režimu pomocí plynových hořáků, následovalo odstavení hořáků, přívod paliva, páry a vzduchu a až v poslední fázi byl odstaven přívod vzduchu a nahrazen přívodem kyslíku. Průtok přiváděného kyslíku byl po celou dobu experimentu konstantní a činil 4,8 m³/hod. Oproti tomu množství páry bylo pro jednotlivé odběry proměnné, jelikož vliv množství páry na složení plynu bylo jedním ze sledovaných parametrů. Po najetí generátoru na požadovanou teplotu a dosažení ustáleného stavu probíhalo zplyňování během celého dne stabilně bez výrazných výkyvů teploty od konstantního průběhu. Průběh teploty ve zplyňovacím reaktoru je znázorněn na Obr. 7.1.



Obr. 7.1 Časový průběh teploty ve zplyňovacím generátoru

V průběhu najíždění generátoru byl dále přichystán laboratorní filtr. Do vnitřního lože o objemu 713,4 cm³ bylo odsypáno 0,42 kg kalcinovaného dolomitu a vrchní část filtru byla pomocí šroubů a matic pevně spojena se spodní částí. Následovalo osazení filtru termočlánky,

jeho uchycení k potrubí vedoucí plyn z cyklonu a spojení otopného tělesa s regulátorem teploty, pomocí kterého byly regulovány teploty uvnitř lože s katalyzátorem. Ještě před odebráním prvních vzorků plynu a dehtu bylo nutné připravit vzorkovnice a sestavit odběrové tratě probublávaček tak, jak je popsáno v kapitolách 6.3 a 6.4. Pomocí teflonových hadiček z odběrů nacházejících se před a za filtrem, byly nejdříve odebrány vzorky plynu a následně byly hadičky pro odběr dehtu připojeny ke dvěma tratím s probublávačkami. Z odběru před filtrem bylo odebráno 50 l plynu, zatímco z odběru za filtrem 100 l plynu. Po průchodu plynu a zachycení dehtu v probublávačkách, byl jejich obsah slit do dvou vzorkovnic, které lze vidět na Obr. 7.2. Dále následovala změna množství přiváděné páry a teploty uvnitř filtračního lože a celý proces se opakoval. Hodnoty množství přiváděné páry a teploty v loži filtru jsou uvedeny v Tab. 7.1.



Obr. 7.2 Vzorkovnice s dehtem odebráným před a po průchodu filtrem

Tab. 7.1 Proměnné parametry pro jednotlivé odběry

Odběr vzorků		1.	2.	3.	4.	5.	6.
Průtok páry	[kg/hod]	9,3	9,3	9,3	15,3	12,3	6,3
Teplota v loži filtru	[°C]	539	464	356	340	385	436

Odběry plynu dne 11.5.2021

Jelikož bylo zpětně z vyhodnocených výsledků zjištěno, že během prvního experimentu došlo pravděpodobně k zanesení filtru tuhými částicemi, které byly obsaženy v generovaném plynu, a tím ke snížení jeho schopnosti měnit obsah jednotlivých složek v plynu, byly plyny dne 11.5.2021 odebrány opakovaně. Odběry proběhly pro téměř totožná průtočná množství páry, avšak teploty v laboratorním filtru byly navýšeny a také během experimentu byl obsah lože vyměněn za nový kalcinovaný dolomit. Množství páry a teplota v loži filtru pro jednotlivé odběry plynu jsou uvedeny v Tab. 7.2.

Tab. 7.2 Proměnné parametry pro jednotlivé odběry

Odběr vzorků		1.	2.	3.	4.	5.
Průtok páry	[kg/hod]	6,3	12,3	9,3	18,3	15,3
Teplota v loži filtru	[°C]	536	524	510	504	473

8 Vyhodnocení

Odebrané vzorky plynů a dehtu byly pečlivě označeny a odeslány na analýzu plynovou chromatografií. V následujících kapitolách jsou uvedeny výsledky analýz z jednotlivých odběrů a jejich vyhodnocení.

8.1 Složení a zhodnocení plynů (odběr 27.4.2021)

Tabulka 8.1 zobrazuje chemické složení plynů odebraných během experimentu dne 27.4.2021, a to při různých nastaveních páry a teploty uvnitř filtru a uvádí objemové množství jednotlivých složek, přičemž označení C_xH_y zahrnuje sumu lehkých uhlovodíků obsažených v plynu, jako je ethan, ethen a ethyn.

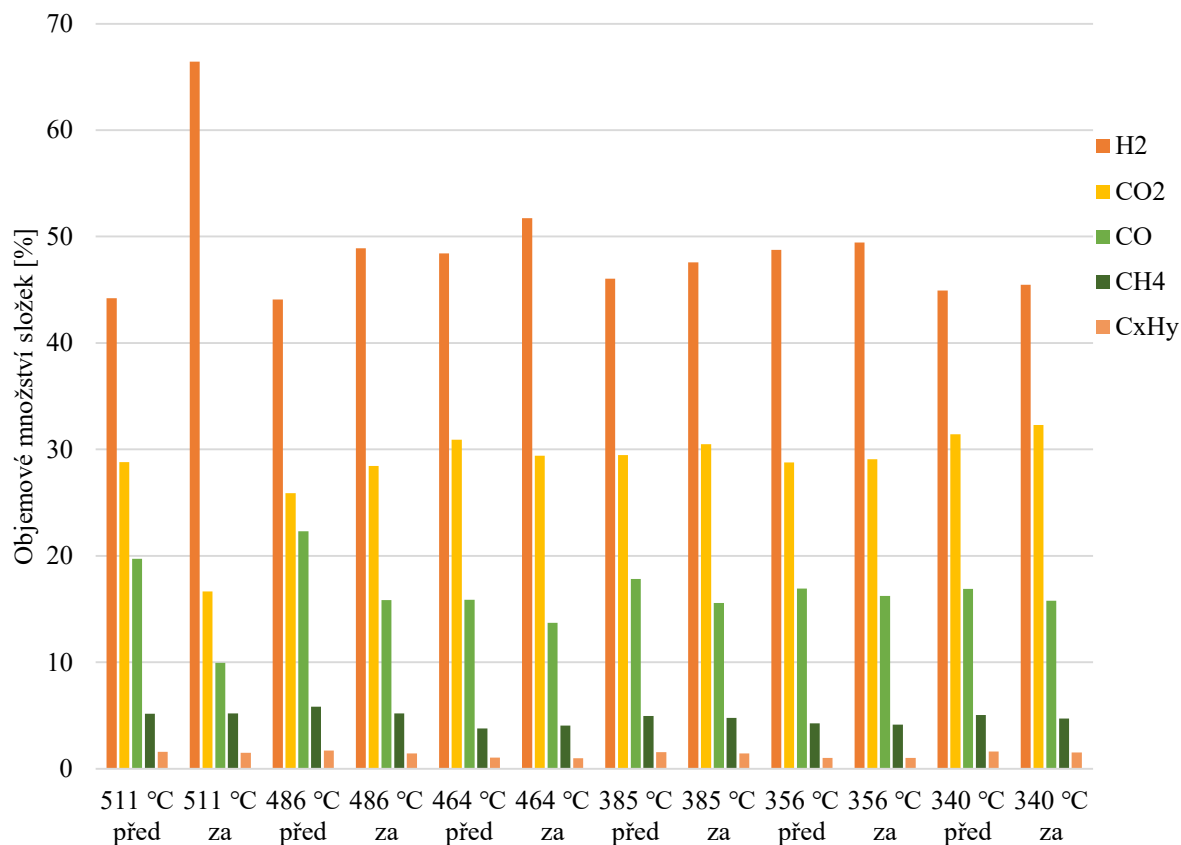
Tab. 8.1 Složení plynů v závislosti na hmotnostním průtoku páry a teplotě uvnitř filtru

Průtok páry	Teplota uvnitř filtru	Objemové množství složek [%]							Spalné teplo
[kg/hod]	[°C]	H ₂	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	CH ₄	C _x H _y	[MJ/m ³]
9,3	511 °C před	44,19	28,82	19,73	0,11	0,39	5,17	1,59	11,20
	511 °C za	66,44	16,65	9,96	0,05	0,19	5,20	1,50	12,76
6,3	486 °C před	44,10	25,89	22,31	0,05	0,13	5,81	1,71	11,85
	486 °C za	48,89	28,46	15,86	0,05	0,12	5,20	1,43	11,22
9,3	464 °C před	48,40	30,90	15,87	0,01	0,00	3,79	1,03	10,34
	464 °C za	51,71	29,40	13,72	0,04	0,08	4,06	0,99	10,58
12,3	385 °C před	46,04	29,46	17,83	0,05	0,13	4,94	1,56	11,08
	385 °C za	47,56	30,48	15,56	0,05	0,13	4,78	1,45	10,85
9,3	356 °C před	48,74	28,78	16,92	0,08	0,22	4,27	1,00	10,69
	356 °C za	49,43	29,07	16,24	0,04	0,08	4,13	1,01	10,64
15,3	340 °C před	44,92	31,41	16,90	0,01	0,12	5,04	1,62	10,89
	340 °C za	45,47	32,29	15,78	0,05	0,17	4,72	1,53	10,64

Pro lepší přehlednost hodnot byl na základě tabulky 8.1 sestaven graf, který je zobrazen na Obr. 8.2. Z grafu je patrné, že změna množství jednotlivých složek plynu po průchodu katalyzátorem je minimální a nárůst či pokles jejich množství se pohybuje pouze v řádech jednotek objemových procent. Tento minimální projev ve změně složení plynu byl nejspíše způsoben zanesením pórovitého povrchu kalcinovaného dolomitu tuhými znečišťujícími látkami, které byly obsaženy v generovaném plynu, jelikož během experimentu nebyla náplň v loži filtru vyměněna. Z obrázku 8.1 je patrná velká míra zanesení kalcinovaného dolomitu, která byla zjištěna po ukončení experimentu a vysypání dolomitu z filtračního lože.

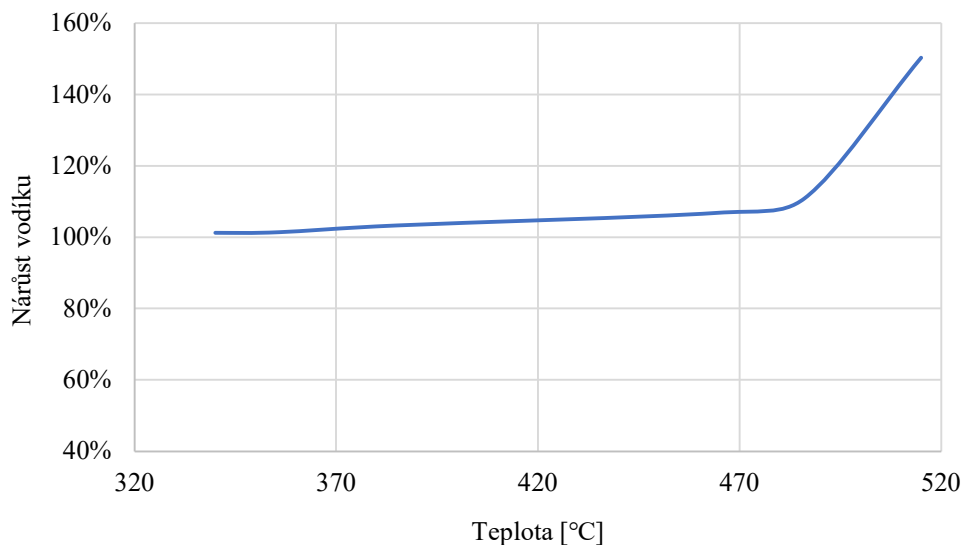


Obr. 8.1 Kalcinovaný dolomit před (spodní) a po (horní) experimentu



Obr. 8.2 Grafické znázornění složení plynů v závislosti na množství páry a teplotě v loži

Při bližším prozkoumání hodnot byla nalezena závislost mezi množstvím vzniklého vodíku a teplotou v loži. Tato závislost je zobrazena na Obr. 8.3, na kterém je patrné mírně rostoucí objemové množství vodíku při zvyšující se teplotě v loži filtru. Po podrobnějším zkoumání vlivu změny množství páry na složení plynu při průchodu filtrem, nebyla nalezena žádná přímá spojitost. Pro přesvědčivější hodnoty vlivu změny teploty a množství páry na prvkovém složení plynu byly odběry plynů provedeny opakovaně dne 11.5.2021.



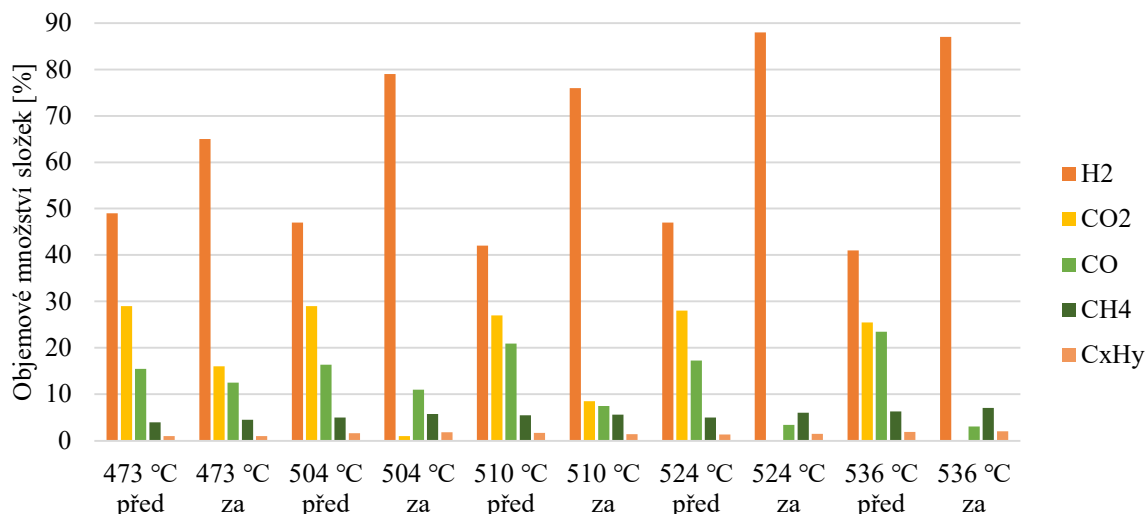
Obr. 8.3 Změna množství vodíku obsaženém v plynu v závislosti na teplotě v loži filtru

8.2 Složení a zhodnocení plynů (odběr 11.5.2021)

Tabulka 8.2 zobrazuje chemické složení plynů odebraných během druhého experimentu, provedeného dne 11.5.2021, a to opět při různých nastaveních páry a teploty uvnitř filtru. V tabulce jsou uvedena objemová množství jednotlivých složek, přičemž označení C_xH_y zahrnuje sumu lehkých uhlovodíků obsažených v plynu, jako je ethan, ethen a ethyn.

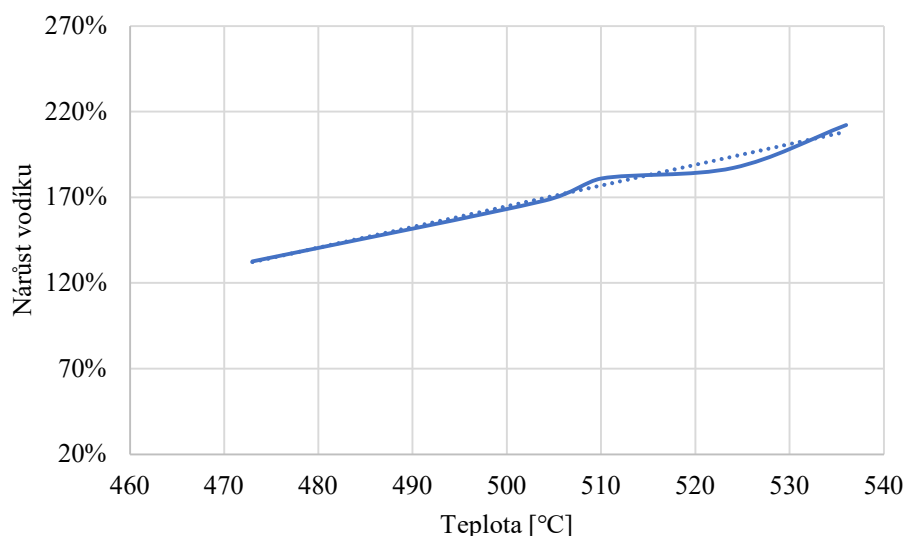
Tab. 8.2 Složení plynů v závislosti na hmotnostním průtoku páry a teplotě uvnitř filtru

Průtok páry	Teplota uvnitř filtru	Objemové množství složek [%]							Spalné teplo
[kg/hod]	[°C]	H ₂	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	CH ₄	C _x H _y	[MJ/m ³]
15,3	473 °C před	49,38	29,65	15,55	0,13	0,37	3,96	0,96	10,44
	473 °C za	65,54	16,21	12,49	0,06	0,20	4,50	0,99	12,36
18,3	504 °C před	47,53	29,04	16,39	0,11	0,33	4,99	1,61	11,14
	504 °C za	79,89	1,02	11,16	0,09	0,28	5,72	1,84	15,04
9,3	510 °C před	42,63	27,45	20,94	0,33	1,51	5,46	1,67	11,31
	510 °C za	76,50	8,56	7,52	0,08	0,33	5,60	1,43	13,84
12,3	524 °C před	47,06	28,79	17,26	0,14	0,44	4,99	1,32	11,00
	524 °C za	88,59	0,04	3,43	0,11	0,35	6,01	1,48	15,06
6,3	536 °C před	41,45	25,55	23,50	0,29	0,99	6,31	1,92	11,98
	536 °C za	87,50	0,03	3,10	0,06	0,20	7,09	2,03	15,66



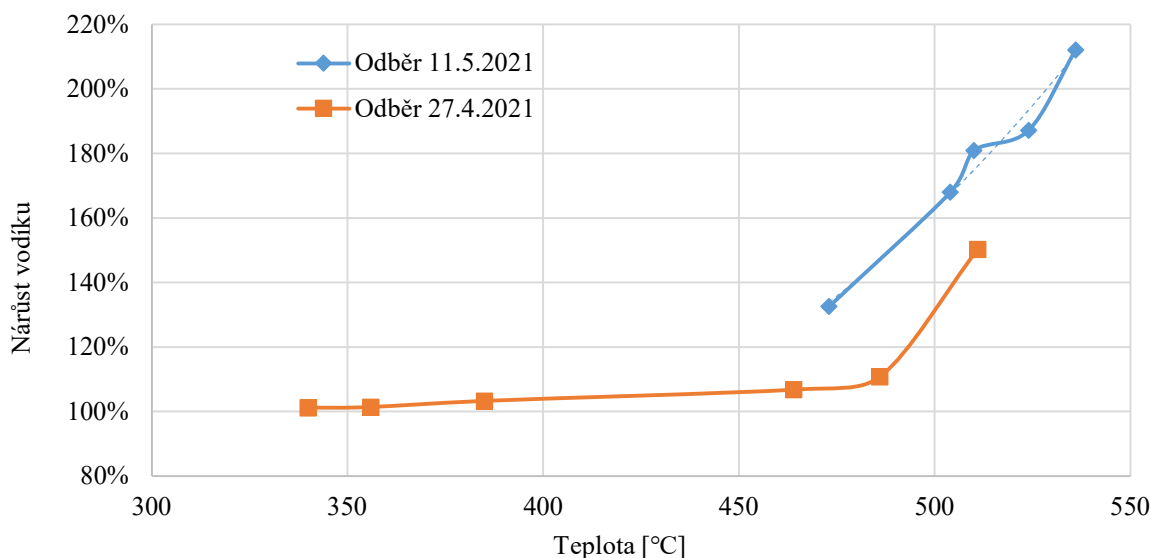
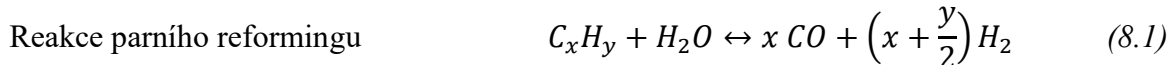
Obr. 8.4 Grafické znázornění složení plynů v závislosti na množství páry a teplotě v loži

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že míra nárůstu objemového množství vodíku ve filtru je primárně závislá na teplotě uvnitř filtru, čímž se tak současně potvrdila pravdivost výsledků s méně prokazatelnými hodnotami z předchozího měření, které vedly ke stejnému závěru. Při teplotě, která činila 536 °C dokonce nastal v laboratorním filtru více než sto procentní nárůst objemového množství vodíku. Závislost objemového množství vodíku na teplotě je znázorněn na Obr. 8.5.



Obr. 8.5 Nárůst vodíku v závislosti na teplotě v loži filtru

Velké množství vodíku je způsobeno tím, že kalcinovaný dolomit, který byl použit jako katalyzátor, vykazuje při vyšších teplotách větší aktivitu, a ochotně podporuje reakci parního reformingu (rovnice 8.1), která je následována reakcí vodního plynu (rovnice 8.2) a jejichž hlavními produkty jsou v obou případech molekuly vodíku. Na obrázku 8.6 je vidět rapidně se zvedající objemové množství vodíku, během prvního i druhého experimentu, způsobený větší aktivitou katalyzátoru, po překročení teploty cca 470 °C uvnitř filtru.

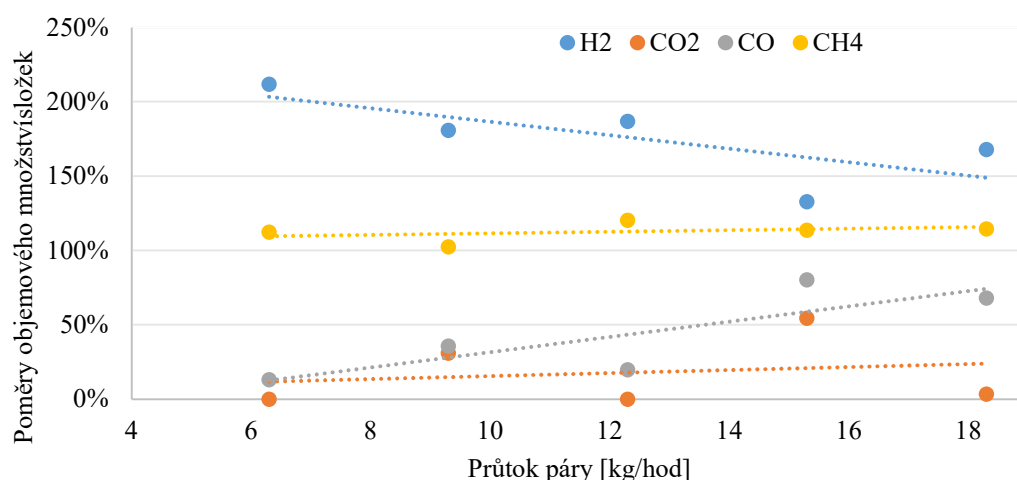


Obr. 8.6 Zvýšení objemového množství vodíku v závislosti na teplotě uvnitř filtru

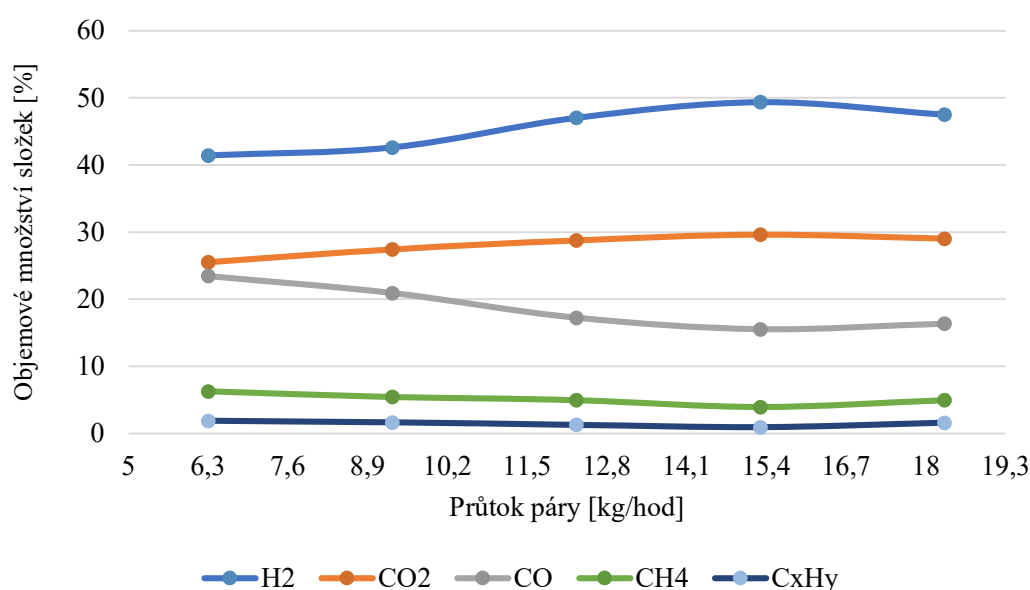
Potvrzením o proběhnutí těchto dvou rovnic je nejen skutečnost, že odebrané plyny na výstupu z filtru obsahovaly výrazně větší množství již zmíněného vodíku, ale také obsahovaly menší množství sloučenin CO, které se účastnily reakce vodního plynu a přechodu na sloučeniny CO₂. Pokud by však ve filtru probíhaly dominantně pouze tyto dvě rovnice, mělo by dojít k navýšení obsahu CO₂ a také k poklesu metanu a lehkých uhlovodíků ve výstupním plynu, oproti jejich množství v plynu před vstupem do filtru. Tyto tři očekávané jevy nebyly podle výsledků složení plynu potvrzeny, a proto byly možné vlivy na jejich odlišné množství dále zkoumány. Rapidní pokles obsahu CO₂ v plynu na výstupu z filtru je možné odůvodnit jevem zvaným karbonatace. Karbonatace, je opačným procesem k tepelnému zpracování – kalcinaci dolomitu (jejíž rovnice je uvedena v kapitole 5.1.2.5) a probíhá při teplotách pod 650 °C v případě vyššího obsahu CO₂ v plynu. Nastává tak vlastní chemisorpce CO₂ na CaO a MgO vedoucí ke vzniku CaMg(CO₃)₂. Přesný průběh karbonatace je však ovlivněn okamžitými hodnotami teploty, rychlostmi probíhajících reakcí a aktuálním obsahem CO₂ v plynu a nedá se přesně z dat, která jsou z měření k dispozici, zjistit v jaké míře k ní v našem experimentu docházelo. Tímto jevem, by postupně došlo až ke ztrátě aktivity katalyzátoru, která však v našem případě nenastala. Důvodem stálé aktivity katalyzátoru byla nejspíše skutečnost, že v čase během jednotlivých odběrů plynů, kdy byly měněny parametry páry a generátor se ustaloval na konstantní parametry, docházelo k velkému nárůstu teploty uvnitř filtru, a to v některých časových intervalech až k hodnotám 800 °C a pravděpodobně tak nastala opětovná kalcinace dolomitu nebo v případě nižších teplot, alespoň částečná kalcinace dolomitu, kdy již při teplotách 400 °C může docházet k reakci MgCO₃ na MgO. Přesná teplota kalcinace dolomitu není opět jednoznačná, jelikož se liší v závislosti na obsahu CO₂. Nárůst metanu a uhlovodíků má dvě možná vysvětlení. Díky velkému množství vodíku obsaženého v plynu mohlo ve snaze o nastolení rovnováhy v systému dojít ke vzniku metanizačních rovnic,

jež jsou uvedeny v kapitole 2.2.4, a tím pádem ke zvýšení množství obsahu metanu. Zvýšení objemového množství lehkých uhlovodíků je nejpravděpodobněji způsobeno štěpením vysokomolekulárních látek, které obvykle probíhá v rozmezí teplot 400–550 °C.

Při zkoumání závislosti množství páry, jejíž průtok byl proměnný od 6,3 – 18,3 kg/hod, bylo zjištěno, že na změnu objemového množství jednotlivých složek plynu při průchodu filtrem a na funkci katalyzátoru nemá tento parametr prokazatelný vliv. I přesto, že je na obrázku 8.7 patrný trend poklesu H_2 a nárůstu CO, tak z něj vzhledem k různým teplotám uvnitř filtru nelze vyvodit závěr o ovlivnění jednotlivých složek plynu přidáním většího či menšího množství páry. Množství páry nejspíše ovlivňuje složení plynu před vstupem do laboratorního filtru, jelikož podle zpracovaných výsledků je viditelný její vliv na složení generovaného plynu již ve zplyňovacím reaktoru. Vliv množství páry na objemové složení plynu před vstupem do filtru je znázorněn na Obr. 8.8.



Obr. 8.7 Poměry objemového množství vybraných složek v plynu za a před filtrem v závislosti na průtoku páry



Obr. 8.8 Složení plynu před vstupem do filtru v závislosti na množství páry

8.3 Složení a zhodnocení dehtu

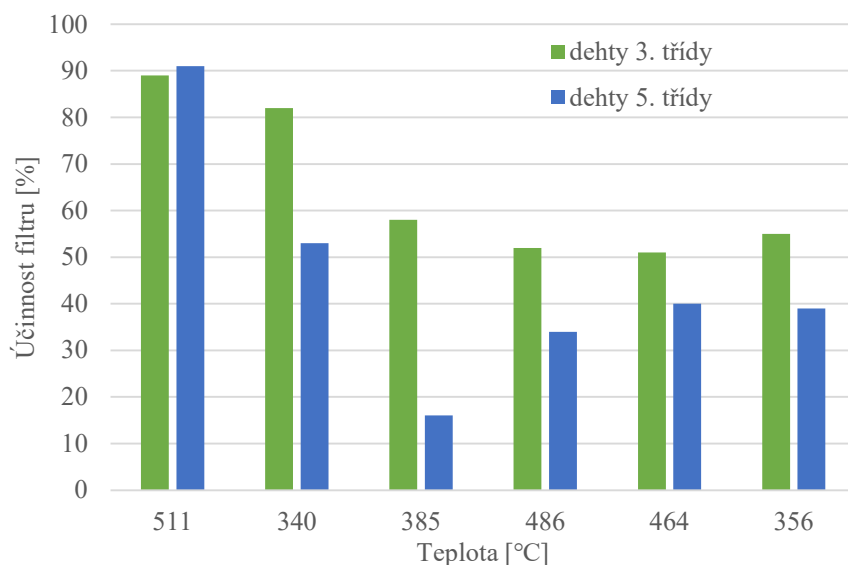
V této kapitole jsou uvedeny výsledky dehtu, které byly odebrány během experimentu dne 27.4.2021. Postup, kterým byly dehty odebrány a připraveny pro následnou analýzu plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem, je uveden v kapitole 6.4. Jednotlivé odběry dehtu před a za filtrem, byly stejně jako v případě plynů, vždy uskutečněny současně a před odebráním dalšího páru vzorků byl změněn průtok páry a teplota uvnitř laboratorního filtru. Výsledky dehtů byly rozděleny do jednotlivých tříd dle systému ECN a jsou uvedeny v tabulce 8.3. Systém klasifikace dehtu do tříd dle ECN je sepsán v kapitole 3.6.2.

Tab. 8.3 Výsledky dehtu dle klasifikace ECN v mg/m³

odběr		1		2		3		4		5		6	
místo odběru		před	za	před	za	před	za	před	za	před	za	před	za
čas odběru		11:37-12:07		13:03-13:25		14:07-14:27		15:05-15:26		15:55-16:20		16:49-17:15	
průtok páry		9,3		15,3		12,3		6,3		9,3		9,3	
teplota		511		340		385		486		464		356	
3. třída	benzen	10040	1092	9919	1684	8135	3786	10063	4799	7645	3625	12499	5209
	toluen	2677	318	2534	497	2284	554	2224	1070	1617	834	1313	984
	ethylbenzen	0	5	0	3	0	1	0	22	0	4	0	0
	meta,para-xylen	84	13	39	15	47	23	44	23	0	13	12	8
	ortho-xylen	753	97	765	151	616	265	528	240	312	169	454	181
	suma	13553	1525	13257	2350	11082	4629	12859	6153	9573	4644	14278	6383
	účinnost filtru	89 %		82 %		58 %		52 %		51 %		55 %	
5. třída	benzo(e)pyren	4,84	0,31	10,49	3,51	3,75	2,78	5,84	4,46	4,96	3,23	6,90	4,63
	perylene	9,96	0,90	8,91	4,79	12,20	8,95	10,29	4,66	18,20	11,15	2,21	1,24
	benzo(a)pyren	1,88	0,15	1,51	0,74	1,85	1,62	1,92	0,89	2,97	1,96	0,46	0,31
	benz(a)anthracen	13,29	1,35	13,42	6,93	13,52	11,58	12,92	9,00	25,48	13,21	4,02	1,75
	chrysen	14,30	1,18	12,59	6,18	11,35	10,74	12,03	9,20	23,25	15,28	4,64	3,21
	suma	44,27	3,88	46,91	22,14	42,68	35,67	43,00	28,22	74,85	44,83	18,23	11,14
	účinnost filtru	91 %		53 %		16 %		34 %		40 %		39 %	

Účinnost kalcinovaného dolomitu, použitého jako katalyzátor, byla nejvyšší, když byla uvnitř filtru udržována teplota 511 °C. V tomto stavu dosáhl katalyzátor účinnosti 89 % při odstranění dehtu třetí třídy a 91 % při odstraňování dehtu páté třídy. Tyto vysoké hodnoty rozkladu dehtu byly pravděpodobně způsobeny poměrně vysokou teplotou, jenž je potřebná pro jeho aktivitu při odstraňování dehtu. Druhým důvodem mohl být i fakt, že šlo v pořadí o první odběr, takže dolomit uvnitř filtračního lože neprošel ještě žádnými deaktivacími procesy. V případě druhého odběru byla již účinnost filtru nižší a činila 82 % pro dehty třetí třídy a 53 % pro dehty páté třídy. Vzhledem k poměrně vysoké účinnosti u odloučení dehtu třetí třídy a velice nízké účinnosti při odlučování dehtu páté třídy nelze rozhodnout, zda už nastala mírná deaktivace filtru, nebo to bylo způsobeno teplotou 340 °C uvnitř filtru, která je mnohem nižší, než byla u prvního odběru a může tak způsobovat nižší aktivitu katalyzátoru při štěpení dehtu. Prokazatelný problém s účinností kalcinovaného dolomitu nastal až při následujících odběrech, kdy klesla na hodnoty pouhých cca 50 % při odstraňování dehtu třetí třídy a cca 40 % pro dehty páté třídy. Tento rapidní pokles byl způsoben zanesením pórů a aktivní plochy tuhými znečišťujícími látkami (viz obr. 8.1) obsaženými v plynu z generátoru, které způsobily jeho

částečnou deaktivaci. Pro viditelné porovnání poklesu účinnosti filtru, a tudíž jeho schopnosti při odstraňování dehtu během třetího, čtvrtého, pátého a šestého odběru, byl vypracován graf, který lze vidět na obr. 8.9.



Obr. 8.9 Účinnost filtru při odstraňování složek 3. a 5. třídy dehtu

ZÁVĚR

Cílem práce bylo vypracování rešerše o nečistotách obsažených v plynu, možnostech a způsobech jeho čištění a následné provedení experimentu vlivu bariérového filtru na samotné složení plynu. Účelem bylo otestovat jaký vliv na složení plynu bude mít proměnné množství vodní páry a změny teploty uvnitř laboratorního filtru. Během experimentu byly provedeny odběry generovaného plynu a dehtu, stanovena jejich analýza a následně byly vyvozeny závěry, které z výsledků analýzy plynou.

První část práce obsahuje rešerši zabývající se obecně problematikou zplyňování a vlivy na tento proces, dále pak samotnými procesy zplyňování – kterými jsou sušení, pyrolýza, oxidace a redukce, druhy zplyňovacích reaktorů, nečistotami v plynu a způsoby čištění plynu. Důkladněji je rozebrána oblast čištění dehtu, jakožto nejvýznamnější znečišťující látce, která způsobuje velké problémy s využíváním generovaného nízkovýhřevného plynu. Při nižších teplotách totiž dochází ke kondenzaci dehtu a vytvoření nánosů, které mohou vést až k ucpaní potrubí a ke zvyšování tepelného odporu.

Experimentální část práce proběhla na zplyňovacím zařízení Biofluid 2, ke kterému byl připojen laboratorní filtr, naplněný kalcinovaným dolomitem, s připojenými hadičkami pro uskutečnění odběrů plynů a dehtu. Pro každý odběr plynu a dehtu byl změněn průtok páry a teplota v laboratorním filtru, která ovlivňovala aktivitu kalcinovaného dolomitu. Odebrané vzorky byly následně poslány na analýzu a výsledky zpracovány. Z výsledků objemových množství jednotlivých složek obsažených v plynech, které byly odebrány vždy před a za filtrem bylo zjištěno, že nejvýraznější vliv na změny v plynu má změna teploty ve filtru. S vyšší teplotou totiž roste aktivita katalyzátoru, který urychluje a podporuje určité reakce, které mají za výsledek například nárůst vodíku. Jelikož však během experimentu došlo nejspíše k zanesení filtru tuhými částicemi, které byly obsaženy v plynu, došlo tak k postupnému deaktivování katalyzátoru a velikost změn v objemových množstvích byla velice nízká. Proto byly o několik dní později odběry plynů zopakovány. Během druhého experimentu byl po několika odběrech katalyzátor z filtračního lože vysypán a vyměněn za nový. Výsledky úspěšně potvrdily již předešlý experiment. Opět se prokázalo, že největší vliv na složení plynu a nárůstu vodíku má teplota uvnitř filtru. Dále bylo vypořádováno, že při zvyšujícím se množství páry se objevil trend poklesu H_2 a nárůstu CO , ale vzhledem k rozdílným teplotám uvnitř filtru nelze vyvodit závěry z těchto trendů. Ze získaných dat lze také dojít k závěru, že množství páry má pravděpodobně vliv již na samotné složení plynu před vstupem do filtru. Ve výsledcích se dále vyskytl jeden zajímavý jev, a to velké snížení objemového množství oxidu uhličitého po průchodu filtrem. Po důkladnějším zjišťování příčiny tohoto jevu, bylo nalezeno vysvětlení v podobě karbonatace. Tento jev je opačným procesem kalcinace a dochází k němu na povrchu kalcinovaného dolomitu v případě velké koncentrace oxidu uhličitého a při nižší teplotě. Jelikož je obsah CO_2 v plynech jedním z globálně řešených témat, kvůli omezování toho skleníkového plynu, by bylo dobré při dalších experimentech tento jev prozkoumat. V případě analýzy dehtů, které byly odebrány během prvního experimentu se dospělo k výsledku, že při teplotě nad $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ funguje katalyzátor dobře, jelikož dehty třetí třídy odstraní s účinností 89 % a dehty páté třídy s účinností až 91 %. V porovnání s jeho účinností při druhém odběru, kdy byla teplota uvnitř filtru nižší, poklesla i samotná účinnost filtru. Z dalších odebraných vzorků nelze udělat jasný závěr, jelikož zde hraje významnou roli faktor částečné deaktivace katalyzátoru, kvůli jeho zanesení tuhými znečišťujícími látkami. Proto by při dalších experimentech bylo dobré brát v potaz častější měnění filtru, aby nedošlo ke ztrátě jeho funkce.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PEER, Václav a Pavel FRIEDEL. *Zplyňování – principy a reaktory. Tzb-info* [online]. 2016 [cit. 2020–12–09]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/vytapime-pevnymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>
- [2] STEVENS, Don J. *Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems: Update and Summary of Recent Progress* [online]. Washington, 2001 [cit. 2020–12–09]. Dostupné z: <http://www.doe.gov/bridge>. Pacific Northwest National Laboratory.
- [3] How Gasification Works. *All power labs: Carbon negative power & products* [online]. [cit. 2020–12–13]. Dostupné z: <http://www.allpowerlabs.com/gasification-explained>
- [4] MILIONI, Andrea. Gasification Process. *Oil & gas portal* [online]. Řím, 2017 [cit. 2020–12–13]. Dostupné z: <http://www.oil-gasportal.com/gasification-process/>
- [5] LETTNER, Friedrich, Helmut TIMMERER a Peter HASELBACHER. *Guideline for safe and eco-friendly biomass gasification Intelligent Energy – Europe (IEE)* [online]. Graz, Rakousko, 2007 [cit. 2020–12–27]. Dostupné z: http://www.build-a-gasifier.com/PDF/Gasification_Guide_D08_State_of_the_Art_Description_V09e.pdf. Projektová zpráva. Graz University of Technology – Institute of Thermal Engineering.
- [6] COUTO, Nuno, Abel ROUBOA, Valter SILVA, Eliseu MONTEIRO a Khalid BOUZIANE. *Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas. Energy Procedia* [online]. 2013, (36), 596–606 [cit. 2020–12–30]. ISSN 1876–6102. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610213011545>
- [7] HIGMAN, Chris a Maarten van der BURGT. *Gasification*. Second edition. Amsterdam: Gulf Professional is an imprint of Elsevier, 2008. ISBN 978–075–0685–283.
- [8] BASU, Prabir. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Tar Production and Destruction* [online]. Academic Press. 2018 [cit. 2021–01–08]. ISBN 9780128129920. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/oxygen-gasification>
- [9] BERMUDEZ, J.M. a B. FIDALGO. *Production of bio-syngas and bio-hydrogen via gasification. Handbook of Biofuels Production* [online]. Elsevier, 2016, 2016, s. 431–494 [cit. 2021–01–08]. ISBN 9780081004555. Dostupné z: doi:10.1016/B978–0–08–100455–5.00015–1
- [10] National energy technology laboratory: *Gasification introduction. National energy technology laboratory* [online]. [cit. 2021–01–20]. Dostupné z: <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/intro-to-gasification>
- [11] SPEIGHT, James G. Feedstocks. *Gasification of Unconventional Feedstocks* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 1–29 [cit. 2021–01–20]. ISBN 9780127999111. Dostupné z: doi:10.1016/B978–0–12–799911–1.00001–7

- [12] National energy technology laboratory: *Coal and biomass* [online]. [cit. 2021–01–22]. Dostupné z: <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/coal>
- [13] VOBOŘIL, David. *Biomasa – využití, zpracování, výhody a nevýhody, energetické využití v ČR. O energetice* [online]. 2017 [cit. 2021–01–22]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/biomasa-vyuziti-zpracovani-vyhody-a-nevyhody>
- [14] BASU, Prabir. *Tar Production and Destruction. Biomass Gasification Design Handbook* [online]. Elsevier, 2010, 2010, s. 97–116 [cit. 2021–01–25]. ISBN 9780123749888. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-374988-8.00004-0
- [15] KALINCI, Yildiz a Ibrahim DINCER. *5.3 Waste Energy Management. Comprehensive Energy Systems* [online]. Elsevier, 2018, 2018, s. 91–133 [cit. 2021–02–04]. ISBN 9780128149256. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-809597-3.00510-1
- [16] National energy technology laboratory: *Commercial technologies for syngas cleanup* [online]. [cit. 2021–02–05]. Dostupné z: <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/syngas>
- [17] FRIEDEL, Pavel a Václav PEER. *Nežádoucí látky vznikající při zplyňování. Tzb-info* [online]. 2016 [cit. 2021–02–07]. Dostupné z: <https://energetika.tzb-info.cz/14932-nezadouci-latky-vznikajici-pri-zplynovani>
- [18] SIKARWAR, Vineet Singh a Ming ZHAO. *Biomass Gasification. Encyclopedia of Sustainable Technologies* [online]. Elsevier, 2017, 2017, 205–216 [cit. 2021–02–12]. ISBN 9780128047927. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.10533-0
- [19] LISÝ, M. *Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 148 s. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
- [20] BALÁŠ, M. *Čištění energoplynu kovovými katalyzátory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 133 s. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
- [21] Sorpční filtry záchyt plyných škodlivin. *Klimafil* [online]. [cit. 2021–02–20]. Dostupné z: <http://www.klimafil.cz/sorpcni-filtry.php>
- [22] Tlaková média filtry s vysokou náplní. *Powerplastics* [online]. [cit. 2021–03–06]. Dostupné z: <https://www.powerplastics.cz/filtrace-vody-tlakove-filtry-s-vysokou-naplni/>
- [23] SKOBLIA, S. *Úprava složení plynu ze zplyňování biomasy*, Disertační práce. VŠCHT Praha, (srpen 2004)
- [24] *Wikipedie: Aktivní uhlí* [online]. [cit. 2021–03–10]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Aktivn%C3%AD_uhl%C3%AD
- [25] BRIDGWATER, A.V. *The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. Fuel* [online]. 1995, 74(5), 631–653 [cit. 2021–03–11]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/0016-2361(95)00001-L

- [26] SUTTON, David, Brian KELLEHER a Julian R.H. ROSS. *Review of literature on catalysts for biomass gasification. Fuel Processing Technology* [online]. 2001, 73(3), 155–173 [cit. 2021–04–01]. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/S0378–3820(01)00208–9
- [27] BARTOVSKÁ, L. *Katalyzované reakce* [online]. [cit. 2021–04–05]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/Kin-teorie/6-KatalyzovaneReakce.pdf>. VSCHT.
- [28] FRIMMEL, Jiří. *KATALYTICKÁ HYDROGENOLÝZA CHLOROVANÝCH LÁTEK NA SULFIDICKÝCH KATALYZÁTORECH* [online]. 1996 [cit. 2021–04–11]. Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_10_840-845.pdf
- [29] *Katalýza* [online]. [cit. 2021–04–22]. Dostupné z: https://www.upce.cz/sites/default/binary_www_old/fcht/uocht/spektrum/ktol-katalyza.pdf. FCHT.
- [30] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ, Přemysl KOHOUT, Hugo ŠEN a Ladislav OCHRANA. *Deaktivace kovových katalyzátorů* [online]. Brno, 2006 [cit. 2021–04–22]. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2006/04%20-%20Balas.pdf>
- [31] JEREMIÁŠ, Michal, POHOŘELÝ, Michael. *Katalytické vysokoteplotní odstraňování dehtu z plynu z alotermního zplyňování biomasy*. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy X“, VUT v Brně, 2009, ISBN 978–80–214–4027–2
- [32] DELGADO, J., AZNAR, M.P, CORELLA, J. *Calcined Dolomite, Magnesite, and Calcite for Cleaning Hot Gas from A Fluidized Bed Biomass Gasifier with Steam: Life and Usefulness*, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 3637–3643, (1996).
- [33] HUANG, Ta-Jen, Tien-Chun YU a Shih-Yao JHAO. *Weighting Variation of Water–Gas Shift in Steam Reforming of Methane over Supported Ni and Ni–Cu Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2006, 45(1), 150–156 [cit. 2021–05–09]. ISSN 0888–5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie050744r
- [34] JOENSEN, Finn a Jens R. ROSTRUP-NIELSEN. *Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. Journal of Power Sources* [online]. 2002, 105(2), 195–201 [cit. 2021–05–09]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/S0378–7753(01)00939–9
- [35] Larminie, J. and A. Dicks. *Fuel cell systems explained* 2000, New York John Wiley & Sons. 308
- [36] MOSKALÍK, J. *Návrh metod čištění plynu při zplyňování stébelnin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 118 s. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Jan Fiedler, Dr.
- [37] ZACHAŘ, P. a D. SÝKORA. *Plynová chromatografie*. Vysoká škola chemicko – technologická v Praze [online]. Praha: VŠCHT, b.r. [cit. 2021–05–10]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf>

- [38] VAVŘÍKOVÁ, P. *Návrh čištění energoplynu mokrou metodou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 86 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.
- [39] Tar dew point. Thersites [online]. Netherlands: ECN–Biomass, 2009[cit. 2021–05–15]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/tardewpoint.aspx>
- [40] Classification system. In: Thersites the ECN dew point site [online]. Netherlands: ECN–Biomass, b.r. [cit. 2021–05–15]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
B	biomasa	[–]
TZL	tuhé znečišťující látky	[–]
PAH	polyaromatické uhlovodíky	[–]
ECN	Energy research Centre of the Netherlands	[–]